



Influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de décomposition des solides. Application à l'oxalate et au carbonate d'argent

Robert Bardel

► To cite this version:

Robert Bardel. Influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de décomposition des solides. Application à l'oxalate et au carbonate d'argent. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1978. Français. NNT : . tel-00880248

HAL Id: tel-00880248

<https://theses.hal.science/tel-00880248>

Submitted on 5 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

DE GRENOBLE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

pour obtenir

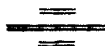
LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert BARDEL



INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE
SUR LA VITESSE DE DECOMPOSITION DES SOLIDES
APPLICATION A L'OXALATE ET AU CARBONATE D'ARGENT



Soutenue le 11 janvier 1978, devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur J. BESSON

Président

Messieurs C. DESPORTES

R. LALAUZE

G. PANNETIER

M. SOUSTELLE

Madame

G. WATELLE-MARION

} Examineurs

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE
SCIENTIFIQUE & MEDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

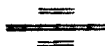
LE GRADE DE DOCTEUR D'ETAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert BARDEL



**INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE
SUR LA VITESSE DE DECOMPOSITION DES SOLIDES
APPLICATION A L'OXALATE ET AU CARBONATE D'ARGENT**



Soutenue le 11 janvier 1978, devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur J. BESSON

Président

Messieurs C. DESPORTES

R. LALAUZE

G. PANNETIER

M. SOUSTELLE

Madame G. WATELLE-MARION

} *Examineurs*

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARDE Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique généralé
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADGSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUILLER Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François

PEFFEN René
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline
 MM ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy

SCHAERER René
 SHOM Jean-Claude
 STOEBNER Pierre
 VROUSOS Constantin

Mécanique (IUT I)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT I)
 Mécanique (IUT I)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT I)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être directeur
 de thèse)

Métallurgie (IUT I)
 Géophysique-Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine Interne
 Gynécologie et Obstétrique
 Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Bactériologie (Pharmacie)
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilité à être directeur
 de thèse)

Cancérologie
 Chimie Générale
 Anatomie Pathologie
 Radiologie

MAITRESDE CONFERENCESASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
 HODGES Christopher

Spectro Physique
 Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
* LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique
* ROBERT André	Chimie papetière

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
MMe. SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

M. FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
NM. ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

A ma femme,

*Sans elle,
ce travail n'aurait pas été
ce qu'il est.*

"La recherche de la vérité est plus précieuse que sa possession"

"EINSTEIN"

Ce mémoire rend compte de recherches conduites au Laboratoire de Chimie-Physique de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Je remercie vivement son directeur, Monsieur le Professeur SOUSTELLE, de m'y avoir accueilli et d'avoir orienté mes travaux. Je lui rends hommage pour les encouragements et la qualité des conseils scientifiques qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur BESSON de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Mes remerciements s'adressent également à Madame le Professeur WATELLE-MARION pour ses conseils et la caution qu'elle a bien voulu apporter à ce travail.

Je suis très honoré par l'intérêt que Messieurs les Professeurs PANNETIER et DESPORTES ont porté à cette étude en acceptant de faire partie du jury.

Que Monsieur LALAUZE, Maître de recherches à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, ainsi que tous mes camarades, trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour leur étroite collaboration.

Je remercie également le personnel du laboratoire pour l'abnégation et la générosité avec lesquelles il a participé à l'élaboration de cette thèse.

A la mémoire de Jean-Jacques GARDET, qui m'a incité à entreprendre cette étude, j'adresse le témoignage de ma reconnaissance et de ma compréhension.

INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE
SUR LA VITESSE DE DECOMPOSITION DES SOLIDES
APPLICATION A L'OXALATE ET AU CARBONATE D'ARGENT

Plan détaillé

Chapitre 1 : Aspects thermodynamiques des réactions de décomposition des solides. Essai de classification.

I-1 - Nature des effets thermiques

- I-1-1 - Réactions endothermiques
- I-1-2 - Réactions exothermiques
- I-1-3 - Diagrammes thermodynamiques associés
- I-1-4 - Conséquences sur la cinétique

I-2 - Variance d'un système constitué d'un solide et des produits de sa décomposition thermique

- I-2-1 - Généralités
- I-2-2 - Influence d'un gaz étranger sur la variance et les courbes d'équilibre
- I-2-3 - Influence des tensions entre phases

I-3 - Nature des échanges électroniques dans les réactions de décomposition des solides

Chapitre 2 : Etude thermodynamique expérimentale de la décomposition du carbonate et de l'oxalate d'argent

II-1 - Description des techniques expérimentales

II-2 - Analyse des phases du système $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + |\text{CO}_2|$

II-3 - Détermination du diagramme de prédominance des phases de la réaction $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + |\text{CO}_2|$

II-4 - Analyse des phases de la réaction $\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ag} + |\text{CO}_2|$

II-5 - Détermination du diagramme de prédominance des phases de la réaction $\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ag} + |\text{CO}_2|$

Chapitre 3 : Etude expérimentale de la cinétique de décomposition du carbonate d'argent

III-1 - Eléments bibliographiques

III-2 - Décomposition sous pression de gaz carbonique

III-3 - Décomposition en présence du mélange gaz carbonique-vapeur d'eau

III-4 - Affinement du diagramme d'équilibre et des grandeurs thermodynamiques de la réaction

III-5 - Décomposition du carbonate d'argent dans une atmosphère d'oxygène

Chapitre 4 : Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la décomposition du carbonate d'argent

IV-1 - Fiabilité des résultats expérimentaux

IV-1-1 - Etude de la stabilité de la température à l'interface réactionnel

IV-1-2 - Stabilité de la pression aux interfaces

IV-2 - Interprétation des courbes cinétiques et proposition d'un mécanisme réactionnel

IV-2-1 - Interprétation des courbes vitesse-pression en atmosphère de gaz carbonique

IV-2-2 - Interprétation des courbes vitesse-pression de vapeur d'eau

IV-2-3 - Interprétation des courbes vitesse-pression d'oxygène

Chapitre 5 : Etude expérimentale de la décomposition de l'oxalate d'argent sous des atmosphères variées et pour différentes préparations

V-1 - Rappels bibliographiques

V-2 - Etude de la décomposition isotherme

V-2-1 - Décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I)

- influence de P_{CO_2}
- influence de la température
- influence des gaz réducteurs
- influence des gaz oxydants

V-2-2 - Décomposition des échantillons d'oxalate d'argent (II) et (III)

V-3 - Etude de la décomposition non isotherme

V-3-1 - Décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I)

Influence de différents gaz

V-3-2 - Décomposition des échantillons d'oxalate d'argent (II) et (III)

V-4 - Fiabilité des résultats expérimentaux

V-4-1 - Décomposition isotherme

V-4-2 - Décomposition non isotherme

Bilan des principaux résultats expérimentaux

Chapitre 6 : Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la décomposition de l'oxalate d'argent

VI-1 - Interprétation qualitative des résultats expérimentaux

VI-1-1 - Influence de la température sur la vitesse en atmosphère de CO_2

VI-1-2 - Rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de la réaction

VI-1-3 - Rôle de l'oxygène dans le mécanisme de la réaction

VI-2 - L'oxalate d'argent est-il un solide de FRENKEL ?

VI-3 - Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la décomposition de l'oxalate d'argent en atmosphère inerte ou de gaz carbonique

VI-4 - Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la décomposition de l'oxalate d'argent dans une atmosphère oxydante ou réductrice

VI-4-1 - Mécanisme de la réaction en présence d'un gaz réducteur

VI-4-2 - Mécanisme de la réaction en présence d'un gaz oxydant

VI-5 - Interprétation de l'influence des impuretés sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent

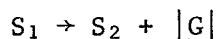
VI-5-1 - Existence de solutions solides d'ions nitrate dans l'oxalate d'argent

VI-5-2 - Conséquences des impuretés NO_3^- sur l'expression calculée de la vitesse

- INTRODUCTION -

Objectif : Progresser dans la connaissance des mécanismes des réactions de décomposition des solides

Un certain nombre de réactions de décomposition des solides de la forme :



présentent un grand intérêt pratique. On peut citer la préparation des liants hydrauliques obtenus par déshydratation des hydrates salins. Ces réactions constituent aussi un procédé courant d'obtention de catalyseurs de synthèse pour la chimie industrielle : les oxydes métalliques en particulier peuvent être obtenus par cette voie à partir des sels du métal (carbonates - hydroxydes - formiates, etc...).

Malgré l'intérêt pratique de ces réactions leur mécanisme est souvent mal connu. L'hétérogénéité du système est responsable de cette méconnaissance car elle rend délicate les mesures dans la zone réactionnelle et ne permet pas toujours de maîtriser l'ensemble des paramètres qui influent sur la réaction.

La plupart des études fondamentales consacrées aux réactions de ce type ont pour but de décrire l'évolution géométrique de l'interface réactionnel ou d'interpréter par des lois formelles les courbes d'évolution en fonction du temps.

Nous avons cherché dans ce mémoire à progresser dans le sens d'une meilleure connaissance *des processus purement chimiques* qui affectent les réactions de décomposition des solides.

Méthodologie

L'analyse directe des espèces intermédiaires est pratiquement exclue dans ce type de réaction. On a donc recours le plus souvent à une analyse indirecte qui repose sur l'étude de l'évolution de la vitesse quand on modifie les conditions expérimentales. La meilleure façon d'analyser les processus chimiques est dans ces conditions de faire varier *la composition des deux phases accessibles* à l'expérimentateur S_1 et $|G|$. Il est possible de modifier la composition du solide initial S_1 en jouant sur la préparation de l'échantillon. Il faut s'assurer alors que la texture du produit (granulométrie, surface spécifique) reste constante.

La composition de la phase gazeuse peut être modifiée par adjonction de gaz étrangers. Ces gaz peuvent agir sur les conditions de transfert de la chaleur et de la matière. Il faut contrôler alors que l'effet purement chimique est prépondérant.

Cette méthode doit permettre de mieux comprendre les phénomènes mais aussi de lever les incertitudes qui pèsent d'une façon très générale sur la plupart des résultats expérimentaux concernant les réactions de décomposition des solides. Très souvent un nombre important de lois formelles, degré d'avancement en fonction du temps, sont attribuées à une même réaction par différents auteurs. Ces lois peuvent différer fondamentalement tant par leur représentation que par leur signification. Nous pensons que ces courbes ne sont pas représentatives du produit pur considéré mais de *l'ensemble des conditions expérimentales*, dont la composition de la phase gazeuse et la présence d'impuretés intrinsèques ou extrinsèques dans l'échantillon qui réagit et des traitements antérieurs qu'il a éventuellement subis.

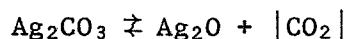
On imagine que l'étude des corrélations entre l'influence de l'atmosphère gazeuse et l'influence de la préparation des échantillons sur la vitesse de réaction est d'un grand intérêt pour la compréhension des mécanismes réactionnels. C'est ce que nous avons tenté de faire de façon succincte car la quantité de mesures expérimentales nécessaires à une étude systématique devient vite rédhibitoire.

Choix des réactions

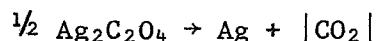
Pour illustrer notre étude, nous avons cherché des décompositions de solides présentant une influence remarquable de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse, en particulier nous avons sélectionné des réactions pour lesquelles l'influence des gaz peut être inhibitrice ou catalytique.

Il était intéressant d'autre part de choisir des réactions possédant des caractéristiques thermodynamiques suffisamment différentes.

Notre choix s'est donc porté sur la décomposition endothermique du carbonate d'argent :



et la décomposition exothermique de l'oxalate d'argent :



De nombreux gaz agissent sur la vitesse de ces réactions. La différence de nature thermodynamique de ces décompositions s'accompagne effectivement d'une différence d'action de l'atmosphère gazeuse.

Nous proposons enfin un mécanisme réactionnel pour chacune de ces réactions. Le solide y est représenté conformément à la théorie des éléments de structure. Cette théorie jointe à l'approximation de l'état quasi-stationnaire s'est révélée particulièrement fructueuse pour interpréter les courbes cinétiques obtenues pour l'oxydation des métaux. Son adaptation à la décomposition de solides plus complexes doit permettre de rendre compte de l'influence de l'atmosphère gazeuse et des impuretés du solide sur la vitesse de réaction.

Chapitre I

ASPECTS THERMODYNAMIQUES DES REACTIONS DE DECOMPOSITION DES SOLIDES - ESSAI DE CLASSIFICATION -

Les essais de classification des réactions de décomposition des solides reposent généralement sur l'examen des courbes cinétiques. Malheureusement, les mesures de vitesse de ces réactions, outre qu'elles sont obtenues dans des conditions opératoires souvent mal définies, sont tributaires de paramètres difficilement maîtrisables liés à l'hétérogénéité des systèmes. La complexité des résultats expérimentaux les rend difficilement exploitables pour l'élaboration d'une théorie d'ensemble à partir de considérations cinétiques seulement.

L'examen approfondi des propriétés thermodynamiques de ces systèmes doit précéder l'étude cinétique. Il est curieux de constater que des systèmes voisins, tel qu'un métal qui s'oxyde par exemple, ont donné lieu à des études thermodynamiques élaborées et que ces aspects ont été négligés pour les réactions de décomposition des solides.

Dès 1955, GARNER (I-1) distingue les réactions de décomposition endothermiques des réactions de décomposition exothermiques. A l'intérieur de chacune de ces classes l'auteur constate que les courbes cinétiques présentent certaines analogies, mais l'examen des propriétés thermodynamiques associées à chaque classe n'a pas été envisagé. Cette classification a été reprise par BARRET en 1973 (I-2). BOLDYREV (I-3) subdivise ces deux classes de réactions en sous-classes fonction de la nature des liaisons chimiques brisées au cours de la réaction.

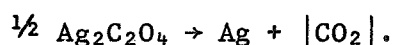
Le présent chapitre a donc pour but d'examiner les propriétés thermodynamiques des systèmes constitués par un solide qui se décompose en un autre solide et un gaz. Nous allons montrer que la nature de l'effet thermique induit effectivement des propriétés thermodynamiques spécifiques et permet de rendre compte de certaines particularités cinétiques. La variance de ces systèmes qui est normalement 1, peut croître quand la réaction a lieu en présence d'un gaz étranger ou quand il se forme une solution solide entre le réactif S_1 et le produit S_2 . Nous envisagerons aussi l'influence sur la variance et sur les conditions d'équilibre de la prise en compte des tensions de surface qui existent nécessairement entre les différentes phases de ces systèmes hétérogènes.

La nature des échanges électroniques mis en jeu au cours de la réaction permet de prévoir dans une certaine mesure, quels gaz sont susceptibles d'avoir une influence sur la vitesse.

A partir des considérations précédentes nous justifierons le choix de l'étude expérimentale des deux réactions qui sont l'objet des chapitres suivants : la décomposition du carbonate d'argent

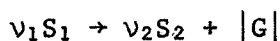


et la décomposition thermique de l'oxalate d'argent :



I-1 - NATURE DES EFFETS THERMIQUES ASSOCIES AUX REACTIONS DE DECOMPOSITION DES SOLIDES

Nous ne considérons ici que les réactions de décomposition d'un solide S_1 en un autre solide S_2 et un gaz G suivant :



et nous excluons les réactions produisant plusieurs phases solides ou plusieurs gaz.

I-1-1 - Réactions endothermiques

La plupart des réactions de décomposition des solides sont endothermiques. C'est le cas de la décomposition des hydrates, ammoniacates, hydroxydes, carbonates, oxydes, et d'un certain nombre d'oxalates. Il est remarquable que le départ d'une molécule d'eau d'un hydrate s'accompagne d'un effet thermique sensiblement constant quel que soit l'hydrate, comme le montre le tableau I. La mesure de l'effet thermique associé au départ d'une molécule de gaz carbonique donne des résultats plus dispersés.

Hydrates

Réaction	ΔH	Référence
$\langle \text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O} \rangle_1 \rightleftharpoons \langle \text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O} \rangle_1 + \text{H}_2\text{O} $	13 kcal/mole H_2O	(I-4)
$\text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} $	15 " "	(I-5)
$\text{MnC}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} $	14 " "	(I-6)
$\text{CuSO}_4, 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} $	13 " "	(I-7)

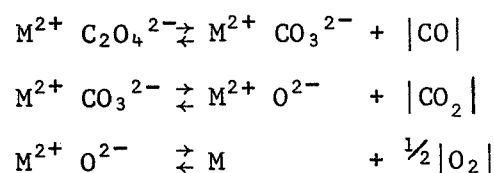
Carbonates

Réaction	ΔH	Référence
$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2 $	20 kcal/mole CO_2	(I-8)
$\text{Zn CO}_3 \rightleftharpoons \text{Zn O} + \text{CO}_2 $	17 " "	(I-9)
$\text{Cd CO}_3 \rightleftharpoons \text{Cd O} + \text{CO}_2 $	50 " "	(I-10)
$\text{Ca CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca O} + \text{CO}_2 $	41 " "	(I-11)

I-1-2 - Réactions exothermiques

Les décompositions donnant lieu à un effet exothermique concernent un nombre plus restreint de solides qui sont les azotures métalliques (KN_3 , NaN_3 , $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$, ...) ainsi que les oxalates de cuivre, de mercure et d'argent. D'autres solides plus complexes (permanganates, fulminates, etc...) se décomposent avec un effet exothermique, mais la stoechiométrie des réactions n'entre pas dans le cadre que nous avons fixé (création d'une phase gazeuse complexe ou de plusieurs phases solides). Dans certaines conditions ces réactions peuvent présenter un caractère explosif dont nous donnerons une interprétation à partir du diagramme d'existence des phases (cf. § I-1-4).

La décomposition thermique des oxalates métalliques présente la particularité d'être endothermique pour certains et exothermique pour d'autres. La réaction peut conduire au carbonate, à l'oxyde ou au métal suivant les étapes successives.



Quand la réaction se prolonge jusqu'à la production du métal il peut y avoir oxydation de l'oxyde de carbone formé CO à la surface des catalyseurs M et $\text{M}^{2+} \text{O}^{2-}$. Cette oxydation est favorisée quand la réaction a lieu en présence d'air. La réaction qui est normalement endothermique dans une atmosphère inerte ou sous vide peut alors devenir exothermique. De cette façon la décomposition d'un certain nombre d'oxalates est classée à tort dans la catégorie des réactions exothermiques.

Une étude par analyse thermique différentielle de DOLLIMORE (I-15) a permis de lever les ambiguïtés sur ce point. Nous avons rassemblé dans le tableau 2 les différentes étapes observées dans la décomposition d'oxalates

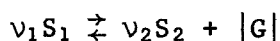
métalliques ainsi que la nature de l'effet thermique associé. La décomposition des oxalates de nickel, cuivre, argent et mercure conduit directement au métal sans que des composés intermédiaires, carbonate ou oxyde, n'aient été observés. C'est parmi ces quatre réactions que l'on trouve les trois décompositions exothermiques d'oxalates ; il s'agit des oxalates de cuivre, de mercure et d'argent.

Tableau 2

Oxalate - anhydre -	Produits de la réaction			ΔH
$\text{Li}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$	\rightarrow	$\text{Li}_2 \text{CO}_3$	\rightarrow $\text{Li}_2 \text{O}$	Endothermique
$\text{Na}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$	\rightarrow	$\text{Na}_2 \text{CO}_3$	(fusion)	"
$\text{K}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$	\rightarrow	$\text{K}_2 \text{CO}_3$	(")	"
$\text{Mg}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Mg O	"
$\text{Ca C}_2 \text{O}_4$	\rightarrow	Ca CO_3	Ca O	"
$\text{Sr C}_2 \text{O}_4$	\rightarrow	Sr CO_3	Sr O	"
$\text{Ba C}_2 \text{O}_4$	\rightarrow	Ba CO_3	Ba O	"
$\text{Th (C}_2 \text{O}_4)_2$	\longrightarrow		Th O_2	"
$\text{Ce}_2 (\text{C}_2 \text{O}_4)_3$	\longrightarrow		Ce O_2	"
$\text{Cr}_2 (\text{C}_2 \text{O}_4)_3$	\longrightarrow		$\text{Cr}_2 \text{O}_4$	"
$\text{Mn C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Mn O	"
$\text{Fe C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		$\text{Fe O} \rightarrow \text{Fe}$	"
$\text{Co C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		$(\text{Co O}) \rightarrow \text{Co}$	"
$\text{Zn C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Zn O	"
$\text{Sn C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Sn O	"
$\text{Pb C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		$\text{Pb O} \rightarrow \text{Pb}$	"
$\text{Ni C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Ni	"
$\text{Cu C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Cu	Exothermique
$\text{Mg C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Mg	"
$\text{Ag}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$	\longrightarrow		Ag	"

I-1-3 - Diagrammes thermodynamiques associés

Considérons notre système :



Le calcul de l'équilibre du système se fait en écrivant d'une part la relation différentielle qui lie les potentiels chimiques des différents constituants, soit :

$$\sum_i \nu_i d\mu_i = 0,$$

et d'autre part la relation intégrale entre ces potentiels chimiques :

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

Donc pour la relation considérée :

$$\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 d\mu_1 = \nu_2 d\mu_2 + d\mu_G \quad (1) \\ \text{et } \nu_1 \mu_1 = \nu_2 \mu_2 + \mu_G \quad (2) \end{array} \right.$$

Nous explicitons les potentiels chimiques en fonction des deux variables intensives du système P et T, en tenant compte du fait que 1, 2 et G sont purs dans leur phase :

$$\mu_1 = \mu_1^* (T, P)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* (T, P)$$

$$\mu_G = \mu_G^\circ + RT \ln P_G = \mu_G^* (T, P)$$

$$d\mu_1 = d\mu_1^* (T, P) = -s_1 dT + v_1 dP$$

$$d\mu_2 = d\mu_2^* (T, P) = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$d\mu_G = d\mu_G^\circ (T) + RT \frac{dP}{P}$$

$$(1) \quad (-\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + s_G) dT + (\nu_1 v_1 - \nu_2 v_2 - \frac{RT}{P}) dP = 0$$

Le volume molaire des phases condensées est négligeable devant le volume molaire du gaz :

$$\nu_1 v_1 - \nu_2 v_2 \ll \frac{RT}{P}$$

$(-\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + s_G) = \Delta S$ représente la variation d'entropie de la réaction.

Donc :

$$(1) \quad \Delta S \, dT - \frac{RT}{P} \, dP = 0$$

$$\text{Or } \mu_1 = \mu_1^* (T, P) = h_1 - Ts_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^* (T, P) = h_2 - Ts_2$$

$$\mu_G = \mu_G^* (T, P) = h_G - Ts_G$$

Donc :

$$(2) \quad \sum_i \nu_i \mu_i = -\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \mu_G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$(1) \text{ et } (2) \quad \frac{\Delta H}{T} \, dT - \frac{RT}{P} \, dP = 0 \quad (3)$$

En première approximation l'enthalpie de la réaction est indépendante de la température et de la pression ; soit :

$$\int \frac{\Delta H}{RT^2} \, dT = \int d \ln P$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

La droite $\ln P_G = f\left(\frac{1}{T}\right)$ aura une pente positive ou négative suivant le signe de l'enthalpie de réaction (fig. I-1).

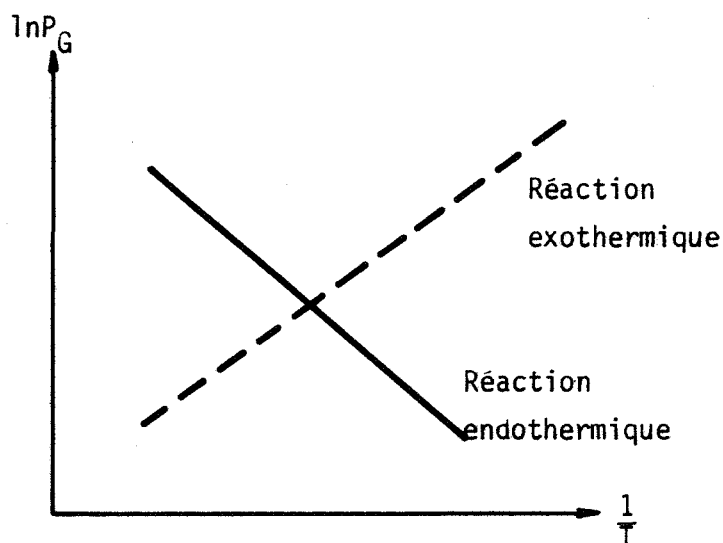


figure I-1

Diagramme d'équilibre
pour le système
 $\nu_1 S_1 \rightleftharpoons \nu_2 S_2 + |G|$

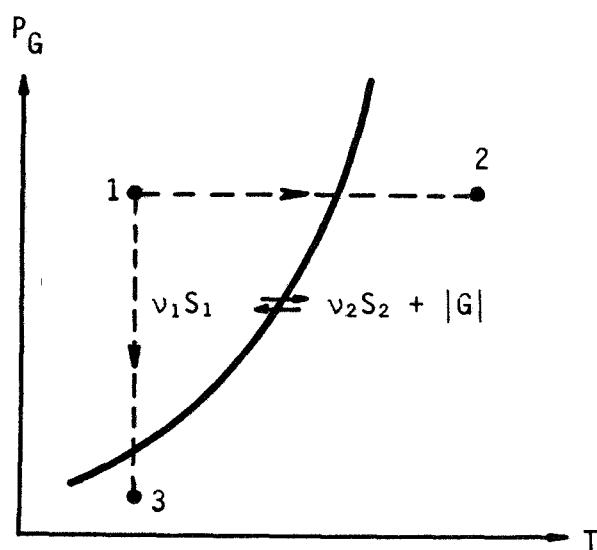


figure I-2

Diagramme théorique d'existence des phases pour une réaction endothermique

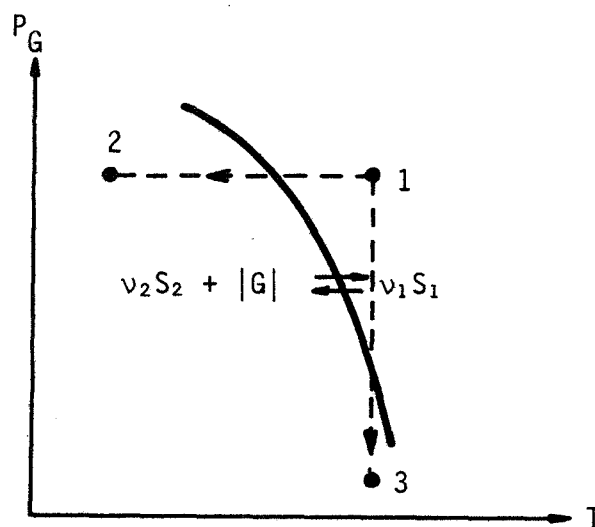


figure I-3

Diagramme théorique d'existence des phases pour une réaction exothermique

Ces diagrammes n'ont de sens que dans un domaine restreint de l'espace température-pression compte-tenu des hypothèses de calcul et en particulier de la simplification : ΔH indépendante de la température. Ces diagrammes nous permettent de constater la différence fondamentale entre les décompositions endothermiques et exothermiques : *le solide S_1 est normalement instable aux basses températures dans le cas d'une décomposition exothermique.*

I-1-4 - Conséquences sur la cinétique

Conformément à la loi de modération, une décomposition endothermique est normalement consécutive à un abaissement de pression à température constante ou à une élévation de température à pression constante (figure I-2). De la même façon une décomposition exothermique devrait être provoquée par un abaissement de température ou de pression (figure I-3). En fait les décompositions exothermiques sont toujours obtenues expérimentalement par chauffage de l'échantillon.

Ce sont donc des causes purement cinétiques qui empêchent la décomposition exothermique des oxalates et des azotures aux basses températures. Ces solides se trouvent à l'ambiante dans des conditions d'instabilité.

Cette observation permet de déduire deux conséquences pour ce type de réaction :

- En chauffant l'échantillon très rapidement on devrait atteindre une température pour laquelle la décomposition n'est plus thermodynamiquement possible. A notre connaissance cette observation n'a jamais été possible expérimentalement. On peut en conclure que la réaction a toujours lieu très loin de l'équilibre et qu'elle apparaît comme irréversible.

Dans ces conditions les diagrammes température de début de décomposition en fonction de la pression du gaz de la réaction ; $T_d = f(P)$, n'ont aucun rapport avec des courbes d'équilibre.

- D'autre part une élévation de température augmente normalement la vitesse mais défavorise la réaction au plan thermodynamique. Si la réaction a lieu très loin de l'équilibre, l'effet thermodynamique de modulation devient négligeable. Simultanément la réaction exothermique est accompagnée d'un effet de surtempérature à l'interface réactionnel. La surtempérature est elle-même une fonction croissante de la vitesse de réaction (cf. chapitre V) et elle accroît à son tour cette vitesse. Il s'en suit un effet d'entraînement cumulatif. C'est une raison possible pour laquelle les réactions de décomposition exothermiques présentent un caractère explosif dans des conditions expérimentales particulières.

La conservation de réactifs dans des conditions d'instabilité thermodynamique est un phénomène bien connu pour des systèmes hétérogènes ou des systèmes représentés par une phase gazeuse seule. On peut citer l'oxydation exothermique de certains métaux dont la vitesse est quasiment nulle à l'ambiante dans une atmosphère d'oxygène. Aux températures élevées quelques unes de ces réactions peuvent présenter un caractère d'emballement connu sous le nom "d'oxydation catastrophique" (I-12) tout à fait analogue au caractère explosif des décompositions exothermiques. Toutefois, dans la plupart des réactions d'oxydation des métaux la couche formée a tendance à isoler les réactifs métalliques et gazeux et à empêcher l'emballement de la réaction.

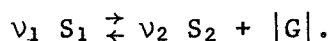
Dans le chapitre II nous donnons deux exemples expérimentaux de diagrammes température de début de décomposition en fonction de la pression. Pour la décomposition endothermique du carbonate d'argent ce diagramme présente l'allure d'une courbe d'équilibre. Mais pour la décomposition

exothermique de l'oxalate d'argent, ce diagramme est effectivement sans rapport avec une courbe d'équilibre.

I-2 - VARIANCE D'UN SYSTEME CONSTITUE D'UN SOLIDE ET DES PRODUITS DE SA DECOMPOSITION THERMIQUE

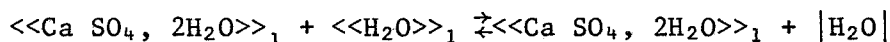
I-2-1 - Généralités

Nous rappelons que le système étudié obéit à la stoechiométrie :



La règle de GIBBS, $v = c + p - \phi$, nous montre que ce système est normalement univariant. On observe toutefois des systèmes pour lesquels la variance est 2 ; on en déduit alors que S_1 et S_2 sont dans la même phase ($\phi = 2$) et forment une solution solide non saturée.

Les systèmes divariants par solubilité des phases S_1 et S_2 sont illustrés par la décomposition d'un certain nombre d'hydrates parmi lesquels le sulfate de calcium dihydraté :



Ces décompositions présentent alors des analogies avec les réactions de désorption. Deux paramètres parmi la pression, la température et la composition de la phase solide sont nécessaires pour préciser l'état d'équilibre du système. Les caractéristiques de ces réactions ont fait l'objet d'une étude approfondie dans les thèses de GUILHOT (I-26) et GARDET (I-13).

Nous nous préoccuperons plus particulièrement des systèmes habituellement univariants où les phases S_1 et S_2 sont distinctes. C'est le cas de la décomposition des carbonates, hydroxydes, oxydes, azotures, ainsi que d'un certain nombre d'hydrates (cf. tableau 3). Un seul paramètre P ou T suffit pour déterminer complètement l'état d'équilibre de ces systèmes et les diagrammes d'existence des phases ont l'allure présentée dans les figures 2 et 3.

On peut augmenter artificiellement la variance de ces systèmes d'une ou plusieurs unités par action sur les paramètres c ou p de la règle des phases :

- en augmentant le nombre c de constituants indépendants, par exemple en introduisant un solide étranger miscible à l'un des solides S_1 ou S_2 . Nous étudierons plus particulièrement le cas où la réaction a lieu en présence d'un gaz étranger G' . Le système est alors divariant en toute rigueur.

- en augmentant le nombre de paramètres extérieurs p , par exemple quand la réaction a lieu en présence d'un champ électrique ou d'un champ magnétique. Nous développerons le cas où les tensions de surface entre les différentes phases du système ne sont pas négligeables et s'ajoutent aux paramètres extérieurs P et T habituellement pris en compte.

I-2-2 - Influence d'un gaz étranger sur les courbes d'équilibre et sur la variance

Nous avons déjà explicité le calcul qui permet d'évaluer la variation de la pression d'équilibre dP_G consécutive à une variation $dP_{G'}$ de la pression partielle du gaz étranger dans le réacteur (I-14).

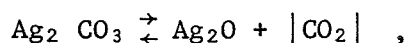
$$\left(\frac{\partial P_G}{\partial P_{G'}}\right)_T \neq \frac{v_1 v_1 - v_2 v_2}{RT} P_G$$

$$\text{soit } (P_G)_T = P_G^\circ \exp \left[(v_1 v_1 - v_2 v_2) \frac{P_{G'}}{RT} \right]$$

où v_1 et v_2 désignent les volumes molaires des solides 1 et 2.

La pression d'équilibre du gaz G varie exponentiellement avec la pression du gaz étranger G' . La courbe d'équilibre du système est déplacée dans le sens des pressions plus élevées si le rapport des volumes équivalents $\frac{v_{e1}}{v_{e2}}$ est supérieur à 1, ce qui est souvent le cas.

Le domaine de divariance ainsi déterminé est généralement très étroit. Dans le cas de la décomposition du carbonate d'argent :



à la température $T = 450 \text{ K}$, la pression d'équilibre P_G° est de l'ordre de 200 torrs (cf. chapitre II) et $v_1 - v_2$ de l'ordre de $13 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$. Alors :

$$(P_G)_{T=450K} = 0,263 \exp(3,5 \cdot 10^{-4} \cdot P_{G'})$$

P_G et $P_{G'}$ étant exprimées en atmosphères.

Pour que la pression d'équilibre $(P_G)_T$ soit modifiée de 1 % par la présence du gaz G' , il faut appliquer une pression $P_{G'} = 28,6$ atmosphères.

Donc à l'exception de cas particuliers (surpression importante, température de décomposition basse), l'influence de la pression du gaz G' sur les courbes d'équilibre est toujours négligeable. Il faut toutefois s'assurer que le gaz est réellement étranger à la réaction, c'est-à-dire que son seul rôle est de modifier la composition de la phase gazeuse.

I-2-3 - Influence des tensions entre phases sur la variance du système

I-2-3-1 - Eléments bibliographiques

La présence d'interfaces dans les systèmes hétérogènes crée normalement des tensions superficielles entre les différentes phases. La modification des surfaces de contact en cours de réaction nécessite un complément d'énergie dont il faut tenir compte en toute rigueur dans le calcul des équilibres de ces systèmes.

Les manifestations concrètes de l'énergie interfaciale dans les systèmes hétérogènes comportent des exemples bien connus. En principe il suffit d'étudier les conséquences des variations de la taille des réactants. On a pu mesurer ainsi des déplacements d'équilibre importants entre les différentes phases de l'eau :

- on observe une surchauffe de l'eau si on maintient le liquide en équilibre avec des bulles de vapeur de rayon très petit. DUFOUR (I-16) a observé de l'eau surchauffée à 178°C en suspension dans l'huile.

- de la même façon on constate un retard à la condensation de la vapeur d'eau dans un brouillard de gouttelettes très fines, ainsi qu'un retard à la cristallisation de gouttelettes d'eau dans leur vapeur ; il y a donc abaissement du point triple (I-17).

Dans certains cas on peut constater des variations de l'enthalpie de réaction avec la granulométrie : d'après KIREEV (I-18), l'enthalpie de formation des cristaux de AgBr peut varier de 3 kcal/mole suivant la taille des cristaux.

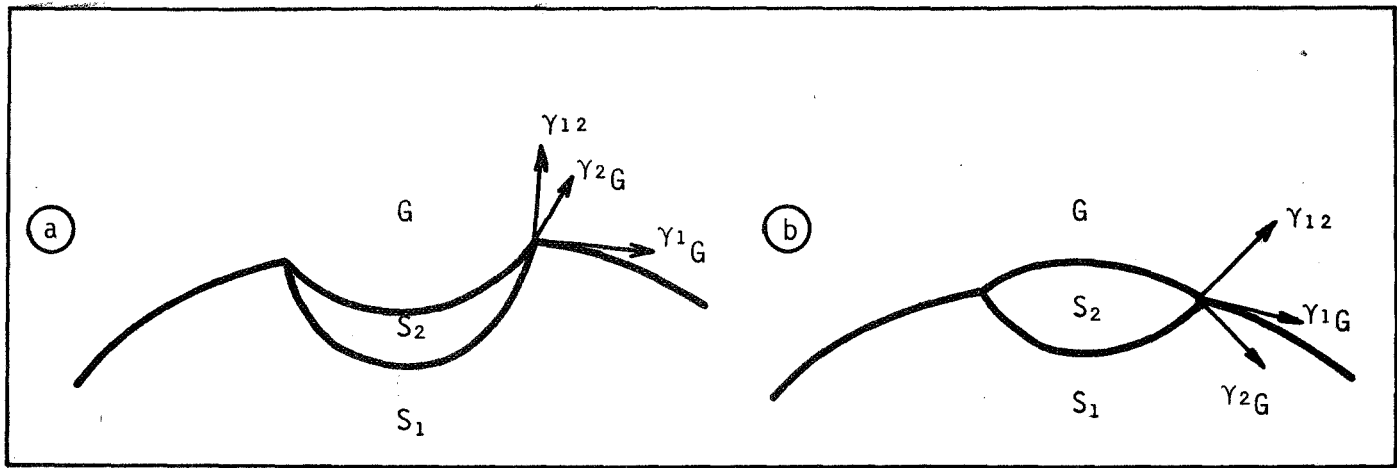
L'importance des phénomènes superficiels sur la cinétique et sur la thermodynamique des systèmes hétérogènes est donc prouvée. Mais les paramètres tensions de surface sont difficilement accessibles à la mesure, en particulier lorsqu'il s'agit du contact entre deux phases solides ; aussi un petit nombre d'auteurs seulement en ont tenu compte. DEFAY et PRIGOGINE (I-19) ont élaboré une remarquable étude thermodynamique sur les phénomènes superficiels liés à l'adsorption et ils ont proposé un modèle pour expliciter l'influence des tensions entre phases sur les déplacements d'équilibre des systèmes à un constituant. La théorie de VOLMER (I-20) a précisé l'influence des effets de surface sur les conditions thermodynamiques de germination de la vapeur d'un corps pur. SOUSTELLE et GRUFFAT (I-21) ont complété et adapté ce modèle au cas des réactions hétérogènes plus générales telles que les oxydations, les hydratations et les décompositions de solides.

Nous nous proposons d'examiner d'un point de vue formel les conséquences de l'énergie de surface sur l'enthalpie libre et sur l'équilibre des systèmes hétérogènes.

I-2-3-2 - Relations générales

Considérons un grain du solide S_1 en cours de décomposition. Nous avons représenté sur la figure I-4 le contact entre les trois phases S_1 , S_2 et G.

D'autres grains de S_2 peuvent ne plus être en contact avec S_1 . Il existe des tensions entre les trois phases en contact 1-2 ; 1-G ; 2-G.



Representation du contact entre les phases S_1 , S_2 et G

- a) le rapport du volume équivalent de 1 à 2 est supérieur à 1 ; $\frac{V_e 1}{V_e 2} > 1$
 b) $\frac{V_e 1}{V_e 2} < 1$

figure I-4

Dans l'hypothèse où les phases 1 et 2 sont distinctes et où le gaz G est le seul constituant de la phase gazeuse, le nombre de paramètres extérieurs est cinq et la variance du système quatre. Les paramètres tensions de surface γ_{ij} ne sont pas tous à proprement parler des paramètres extérieurs au système : par exemple l'opérateur n'a pas la maîtrise de la tension γ_{12} entre les deux phases solides qui est inhérente à la nature des deux solides. Par contre on peut imaginer des modèles où les tensions entre la phase gazeuse et les phases solides sont liées à l'adsorption du gaz sur ces solides suivant des lois simples (cf. I-21).

Si σ_{ij} désigne la surface de contact entre les phases i et j et γ_{ij} la norme des vecteurs tension de surface, la variation d'énergie interne du système s'écrit :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i,j,i \neq j} \gamma_{ij} d\sigma_{ij} + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si nous choisissons comme variables $T, P, \sigma_{12}, \sigma_{1G}, \sigma_{2G}$ et les nombres de moles, la fonction enthalpie libre $G = U + PV - TS$ est adaptée à l'étude du problème et sa variation s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \gamma_{12} d\sigma_{12} + \gamma_{1G} d\sigma_{1G} + \gamma_{2G} d\sigma_{2G} \\ + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_G dn_G$$

Comme G est une différentielle totale exacte d'après le 1^e et le 2^e principe de la thermodynamique, on peut écrire les relations suivantes entre les variables :

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{n_i, P, \sigma_{ij}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_i \neq n_1, \sigma_{ij}} = - s_1$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{n_i, T, \sigma_{ij}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_i \neq n_1, \sigma_{ij}} = v_1$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{12}}\right)_{n_i, T, P, \sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} = \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_i \neq n_1, \sigma_{ij}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{1G}}\right)_{n_i, T, P, \sigma_{ij} \neq \sigma_{1G}} = \left(\frac{\partial \gamma_{1G}}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_i \neq n_1, \sigma_{ij}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{2G}}\right)_{n_i, T, P, \sigma_{ij} \neq \sigma_{2G}} = \left(\frac{\partial \gamma_{2G}}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_i \neq n_1, \sigma_{ij}}$$

etc...

s_1 et v_1 désignent respectivement l'entropie et le volume molaire du constituant 1 dans des conditions plus restrictives qu'habituellement puisque ici ces grandeurs sont fonction des surfaces interphases. Par contre les termes

$\left(\frac{\partial \gamma_{ij}}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j \neq n_i, \sigma_{ij}}$ ne représentent pas des grandeurs molaires puisque les

γ_{ij} sont des paramètres intensifs.

Il paraît logique d'admettre que le dernier terme $\left(\frac{\partial \gamma_{2G}}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_i \neq n_1, \sigma_{ij}}$ est nul, ce qui revient à écrire que le potentiel chimique du constituant 1 est indépendant de la surface de contact entre le solide S_2 et le gaz.

On peut évidemment écrire des relations semblables pour le potentiel chimique des constituants 2 et G. Donc :

$$d\mu_1 = - s_1 dT + v_1 dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{12}}\right)_{P, T, \sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} d\sigma_{12} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{1G}}\right)_{P, T, \sigma_{ij} \neq \sigma_{1G}} d\sigma_{1G}$$

$$d\mu_2 = - s_2 dT + v_2 dP + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \sigma_{12}}\right)_{P, T, \sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} d\sigma_{12} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \sigma_{2G}}\right)_{P, T, \sigma_{ij} \neq \sigma_{2G}} d\sigma_{2G}$$

$$d\mu_G = -s_G dT + v_G dP + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial \sigma_{1G}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} d\sigma_{1G} + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial \sigma_{2G}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{2G}} d\sigma_{2G}$$

L'équilibre chimique se traduit par la relation :

$$v_1 d\mu_1 = v_2 d\mu_2 + d\mu_G \quad \text{soit :}$$

$$\begin{aligned} & (-v_1 s_1 + v_2 s_2 + s_G) dT + (v_1 v_1 - v_2 v_2 - v_G) dP \\ & + \left| v_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{12}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} - v_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \sigma_{12}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} \right| d\sigma_{12} \\ & + \left| v_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{1G}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{1G}} - \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial \sigma_{1G}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{1G}} \right| d\sigma_{1G} \\ & + \left| -v_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \sigma_{2G}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{2G}} - \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial \sigma_{2G}} \right)_{P,T,\sigma_{ij} \neq \sigma_{2G}} \right| d\sigma_{2G} = 0 \end{aligned}$$

En faisant des approximations habituelles, ($v_G \gg v_1$ et v_2 et indépendant des σ_{ij}), cette relation s'écrit :

$$\begin{aligned} & \Delta S dT + RT d \ln P_G + \\ & + \left| v_1 \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial n_1} \right)_{P,T,n_i \neq n_1,\sigma_{ij}} - v_2 \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_i \neq n_2,\sigma_{ij}} \right| d\sigma_{12} \\ & + \left| v_1 \left(\frac{\partial \gamma_{1G}}{\partial n_1} \right) - \left(\frac{\partial \gamma_{1G}}{\partial n_G} \right) \right| d\sigma_{1G} \\ & + \left| -v_2 \left(\frac{\partial \gamma_{2G}}{\partial n_2} \right) - \left(\frac{\partial \gamma_{2G}}{\partial n_G} \right) \right| d\sigma_{2G} = 0 \end{aligned}$$

où ΔS et donc ΔH sont des fonctions des surfaces σ_{ij} .

$$\Delta S = \Delta S^\circ + \sum_{i,j} v_i \int_0^{\sigma_{ij}} \left(\frac{\partial s_i}{\partial \sigma_{ij}} \right) d\sigma_{ij} = \Delta S^\circ + \Delta S^{\text{exc}} \quad \text{ou } \Delta S^\circ \text{ représente la}$$

variation d'entropie en négligeant les effets de surface.

Cette équation générale permet en principe de calculer les courbes d'équilibre c'est-à-dire :

$$P_G = f(T) \quad \text{à} \quad \sigma_{ij} = C^{te}$$

$$P_G = f(\sigma_{ij}) \quad \text{à} \quad T = C^{te}$$

$$T = f(\sigma_{ij}) \quad \text{à} \quad P = C^{te}$$

à condition toutefois de se donner des modèles, c'est-à-dire de préciser les fonctions

$$\Delta S = f(\sigma_{ij}) \quad \text{et} \quad \frac{d\gamma_{ij}}{dn_i} = f(P, T, \sigma_{ij})$$

Dans certains cas particuliers la règle d'ANTONOW (réf. I-22) permet d'expliciter la tension superficielle γ_{12} entre 2 phases condensées comme la différence des tensions γ_1 et γ_2

$$\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2$$

où γ_1 et γ_2 représentent la tension superficielle des solides 1 et 2 en présence de leur vapeur. Alors :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \sigma_{12}} \right)_{P, T, \sigma_{ij} \neq \sigma_{12}} &= \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial n_1} \right)_{P, T, \sigma_{ij}, n_i \neq n_1} = \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial n_1} - \frac{\partial \gamma_2}{\partial n_1} \right)_{P, T, \sigma_{ij}, n_i \neq n_1} \\ &= \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial n_1} \right)_{P, T, \sigma_{ij}, n_i \neq n_1} \end{aligned}$$

Dans ce cas $\left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial n_1} \right)_{P, T, \sigma_{ij}, n_i \neq n_1}$ est une dérivée partielle relative

à une seule phase.

GRUFFAT et SOUSTELLE (réf. I-21) proposent d'autre part de relier l'adsorption d'un gaz à la surface d'une phase condensée avec la tension superficielle. L'idée consiste donc à remplacer les phases adsorbées à la surface d'un solide par leur manifestation énergétique sur les tensions de surface. De cette façon certains gaz en apparence "étrangers" au système peuvent avoir une influence sur l'énergie de surface et donc modifier les états d'équilibre d'un système d'une façon beaucoup plus importante que nous l'avons calculée dans le paragraphe I-2-2. On est donc conduit à distinguer les gaz étrangers "actifs" des gaz étrangers "passifs", l'adsorption des premiers ayant un effet important sur les paramètres γ_{iG} du système.

GRUFFAT et SOUSTELLE montrent que si le gaz G s'adsorbe à la surface 1G suivant l'isotherme de LANGMUIR, la relation entre la tension superficielle γ_{1G} et la pression du gaz G est la suivante :

$$\gamma_{1G} = \gamma_{1G}^{\circ} - RT n_G \ln (1 + K_1 P_G)$$

de même $\gamma_{2G} = \gamma_{2G}^{\circ} - RT n_G \ln (1 + K_2 P_G)$

γ_{1G}° représentant la valeur de γ_{1G} en l'absence du gaz G soit γ_1 et γ_{2G}° représentant γ_2 .

En combinant le modèle de GRUFFAT et SOUSTELLE pour l'expression des tensions entre les phases solides et gazeuses et la règle d'ANTONOW pour les tensions entre phases solides (cette règle étant acceptable dans notre cas particulier puisque la construction de la phase 2 à partir de 1 se fait vraisemblablement avec épitaxie), on peut exprimer l'enthalpie libre du système sous la forme :

$$\begin{aligned} dG = & - \Delta S dT + \frac{RT}{P_G} dP_G + (\gamma_1 - \gamma_2) d\sigma_{12} \\ & + (\gamma_1 - RT n_G) \ln (1 + K_1 P_G) d\sigma_{1G} \\ & + (\gamma_2 - RT n_G) \ln (1 + K_2 P_G) d\sigma_{2G} \\ & - \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_G dn_G \end{aligned}$$

I-2-3-3 - Conséquences sur l'affinité de la réaction

Considérons notre système porté hors de l'état d'équilibre et évaluons l'affinité de la réaction. Par définition

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{P,T}$$

Si dans un premier temps on admet que le système est univariant et donc que les effets de surface sont négligeables :

$$dG = - (\Delta S) dT + (\Delta V) dP + \sum_i v_i \mu_i d\lambda$$

soit $A = - \sum_i v_i \mu_i = v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2 - \mu_G$

Chaque constituant étant pur dans sa phase, μ_1 , μ_2 et μ_G dépendent de la pression et de la température mais pas du degré d'avancement.

L'affinité est donc indépendante du degré d'avancement de la réaction.

Par contre si on prend en compte les paramètres tensions de surface on constate que l'affinité devient une fonction du degré d'avancement. Compte tenu des hypothèses envisagées précédemment (règle d'ANTONOW - modèle d'adsorption aux interfaces solide-gaz), l'expression de l'enthalpie

$$\begin{aligned} dG = & - \Delta S \, dT + RT \, d \ln P_G + (\gamma_1 - \gamma_2) \, d\sigma_{12} \\ & + (\gamma_1 - RT \, n_G) \ln (1 + K_1 P_G) \, d\sigma_{1G} \\ & + (\gamma_2 - RT \, n_G) \ln (1 + K_2 P_G) \, d\sigma_{2G} \\ & + (-\mu_1 + \mu_2 + \mu_G) \, d\lambda \end{aligned}$$

Les surfaces interphases σ_{12} , σ_{1G} et σ_{2G} sont elles-mêmes des fonctions du degré d'avancement que l'on peut mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} d\sigma_{12} &= a_{12}(\lambda) \cdot d\lambda \\ d\sigma_{1G} &= a_{1G}(\lambda) \cdot d\lambda \\ d\sigma_{2G} &= a_{2G}(\lambda) \cdot d\lambda \end{aligned}$$

où $a_{12}(\lambda)$, $a_{1G}(\lambda)$ et $a_{2G}(\lambda)$ sont des fonctions complexes du degré d'avancement. Dans ce cas l'affinité de la réaction se met sous la forme :

$$\begin{aligned} A = & (\gamma_1 - \gamma_2) a_{12} + (\gamma_1 - RT \, n_G) \ln (1 + K_1 P_G) a_{1G} \\ & + (\gamma_2 - RT \, n_G) \ln (1 + K_2 P_G) a_{2G} + (-\mu_1 + \mu_2 + \mu_G) \end{aligned}$$

soit $\boxed{A = A^\circ + A'(\lambda)}$,

où A° désigne l'affinité de la réaction quand les paramètres tensions de surface sont négligés. Dans le cas général l'affinité est donc une fonction du degré d'avancement.

Ce résultat peut expliquer la complexité des courbes, degré d'avancement en fonction du temps, obtenues pour les décompositions des solides. On admet habituellement que la vitesse de réaction est proportionnelle à l'étendue de l'aire réactionnelle, c'est-à-dire σ_{12} et on suppose donc implicitement l'état quasi-stationnaire pour les espèces actives présentes à cette interface. Si l'affinité, c'est-à-dire l'écart à l'équilibre, est fonction de cette surface, la vitesse de la réaction devient une fonction plus complexe de l'étendue de l'aire réactionnelle.

On peut traduire ce phénomène en remarquant que les courbes vitesse-temps : $\frac{d\lambda}{dt} = f(t)$, ne sont plus affines aux courbes interface réactionnel-temps : $\sigma_{12} = f(t)$.

I-2-3-4 - Conséquences générales sur les réactions de décomposition des solides

A partir de la précédente étude thermodynamique on peut proposer des interprétations nouvelles à un certain nombre d'observations expérimentales n'ayant pas donné lieu à des explications satisfaisantes. En voici deux exemples.

- Nous avons montré comment les surfaces de contact sont susceptibles de modifier les conditions d'équilibre du système qui évoluent donc avec le degré d'avancement. On peut expliquer de cette façon l'hystérèse et l'irréversibilité apparente de certaines réactions de décomposition des solides.

Les diagrammes d'existence de phases sont obtenus expérimentalement en mesurant la température de début de décomposition T_d au degré d'avancement $\lambda_d = \varepsilon$. De la même façon la température de début de recombinaison T_r est mesurée au degré d'avancement $\lambda_r \approx 1-\varepsilon$ pour la réaction inverse. La littérature fournit un grand nombre d'exemples de tels diagrammes de phases avec hystérèse où l'écart $T_d - T_r$ est important. On peut citer la décomposition du carbonate de cadmium Cd CO_3 pour laquelle :

$$T_d = 580^\circ \quad \text{et} \quad T_r = 520^\circ\text{C}, \quad T_d - T_r = 60^\circ\text{C}$$

sous une pression de gaz carbonique de 100 bars (I-23).

Si on admet que les conditions d'équilibre sont fonction du degré d'avancement, il est logique de trouver des températures d'équilibre très différentes quand le degré d'avancement de la réaction passe de zéro à un.

De la même façon il existe souvent un écart considérable entre la température de début de réaction T_d observée et la température d'équilibre T_{eq} calculée. Pour la décomposition de l'oxyde d'argent Ag_2O par exemple, sous une pression d'oxygène de 1 atmosphère,

$$T_{eq} = 192^\circ\text{C} \quad (\text{cf. tableau II-1})$$

$$T_d = 350^\circ\text{C} \quad (\text{I-24})$$

Le calcul de la température d'équilibre T_{eq} ne tient évidemment pas compte des tensions entre phases ce qui peut expliquer une partie de l'écart $T_{eq} - T_d$.

- L'évolution des surfaces interphases pourrait aussi être responsable d'un certain nombre de faits expérimentaux anormaux connus tous sous le nom "d'arrêt cinétique" des réactions de décomposition. (figure I-5).

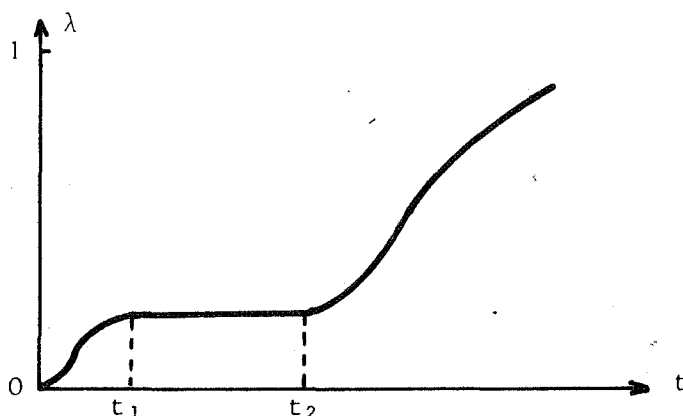


figure I-5

Arrêt cinétique

Entre les instants t_1 et t_2 la réaction détectée par thermogravimétrie donne l'impression de ne plus se propager. De tels "arrêts cinétiques" ont été observés sur la décomposition de l'oxyde d'argent Ag_2O (I-25) et d'un certain nombre d'hydrates (I-26). LALLEMANT (I-26) donne pour interprétation de ce phénomène, une mauvaise stabilité de la température à l'interface réactionnel. Une autre interprétation possible pourrait être trouvée dans l'évolution des surfaces interphases au cours de la réaction.

En effet, la mise hors d'équilibre du système peut avoir deux conséquences simultanées ou non.

a) la réaction chimique proprement dite accompagnée d'une perte de masse.

b) la modification des surfaces de contact, par exemple une agglomération ou un émiettement des grains de S_1 avant la réaction proprement dite.

Ces deux types de "réactions" possibles du système justifient d'ailleurs l'emploi d'au moins deux techniques expérimentales pour étudier une réaction, la thermogravimétrie ne permettant de mesurer que la réaction du premier type.

Entre les instants t_1 et t_2 qui sont les bornes de l'arrêt cinétique, la réaction ne se propagerait plus par échange de matière mais par modification des surfaces.

Pour confirmer cette hypothèse on peut rappeler que certaines décompositions sont précédées d'effets thermiques sans qu'il y ait variation de la masse ou de la structure. Nous étudierons plus en détail la décomposition du carbonate d'argent qui présente deux effets endothermiques réversibles avant la décomposition proprement dite (cf. chapitre II, §3). Il pourrait s'agir d'un réarrangement de la surface du solide.

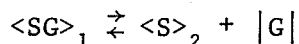
Finalement la prise en compte des énergies de surface dans le calcul de l'enthalpie libre d'un solide qui se décompose, suggère des interprétations nouvelles à des phénomènes expérimentaux complexes. Jusqu'ici, les anomalies expérimentales dont nous venons de citer quelques exemples étaient le plus souvent attribuées à des causes "cinétiques" mal définies. Sans rejeter systématiquement ces interprétations nous avons voulu en donner une formulation nouvelle qui fasse appel à la seule thermodynamique, en tenant compte du fait qu'au cours de la réaction les surfaces varient énormément entre 0 et des valeurs finies.

Le rôle possible de l'énergie de surface sur les états d'équilibre des systèmes hétérogènes permet d'envisager une maîtrise nouvelle de certaines réactions chimiques. En particulier on devrait pouvoir rendre possible des réactions thermodynamiquement impossibles quand on fait le calcul avec les variables P et T seulement ; il suffirait en principe de choisir une granulométrie ou une atmosphère gazeuse convenablement adaptée qui changerait le signe de la variation d'enthalpie libre. On imagine l'intérêt pratique de cette observation. Auparavant il est nécessaire de progresser dans la connaissance expérimentale des paramètres tensions de surface.

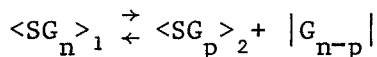
I-3 - NATURE DES ECHANGES ELECTRONIQUES DANS LES REACTIONS DE DECOMPOSITION DES SOLIDES

On peut distinguer les réactions de décomposition des solides par la nature de la liaison chimique qui est brisée au cours de la réaction.

La molécule gazeuse G peut être préformée dans le solide initial S_1 ; la réaction s'écrit alors :

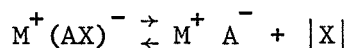


Les exemples les plus connus sont les décompositions d'hydrates, d'ammoniacates, et de métaux carbonyles. Ces réactions sont toutes endothermiques et elles ont lieu à des températures basses généralement inférieures à 200°C. Elles peuvent progresser en plusieurs étapes suivant le schéma :



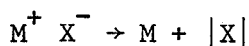
Un cas extrême est celui où les liaisons entre S et G dans la phase 1 sont des liaisons hydrogènes ou des liaisons peu énergétiques du type VAN DER WAALS comme dans l'adsorption. Les phases 2 et 1 sont alors identiques et le système est divariant.

Un deuxième type de décomposition est constitué par les réactions où la formation de la molécule gazeuse nécessite la dissociation d'un ion complexe, en général l'anion, suivant :



Ces réactions sont illustrées par la décomposition des carbonates, des hydroxydes et d'un certain nombre d'oxalates. Elles sont endothermiques comme les précédentes, mais elles se produisent à des températures généralement plus élevées (plus de 1000°C pour certains carbonates).

Enfin, le départ du gaz peut s'accompagner d'un échange électronique entre anion et cation : il s'agit de la décomposition des azotures ainsi que de la décomposition de quelques oxydes et oxalates qui ont déjà été mentionnés (cf. chap. I-1).



Ces réactions sont souvent exothermiques (à l'exception de la décomposition de l'oxyde d'argent et de l'oxalate de nickel). Nous rappelons que ces réactions exothermiques sont irréversibles et peuvent présenter un caractère explosif.

Ce dernier type de décomposition s'apparente aux dismutations dans les réactions d'oxydo-réduction.

Nous pensons que l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse est différente suivant que la réaction appartient à l'un ou l'autre des trois types précédents. Par exemple on peut supposer que la nature oxydo-réductrice de l'atmosphère gazeuse est susceptible de jouer un rôle sur les réactions du 3^e type plutôt que sur les réactions du premier ou du second type.

De la même façon l'influence sur la cinétique de décomposition du dopage du solide initial par des éléments de valence différente devrait être une fonction du type de la réaction considérée.

Le tableau III récapitule les différents modèles de classification des réactions de décomposition des solides en fonction de la variance, de la nature de l'effet thermique et des liaisons chimiques brisées au cours de la réaction. Nous l'avons illustré de quelques exemples choisis dans la bibliographie. Certaines cases du tableau restent vides parce qu'à notre connaissance il n'y a pas de réaction qui convienne, mais il est vraisemblable que dans certains cas les critères correspondants soient incompatibles entre eux, d'où l'impossibilité de trouver des exemples.

Ce chapitre avait pour but d'énoncer un certain nombre de généralités sur les réactions de décomposition des solides, en montrant que ces réactions ne sont pas toutes équivalentes. Nous avons insisté sur l'intérêt d'une étude thermodynamique complète de ces systèmes qui permet d'interpréter et parfois de prévoir un certain nombre de résultats expérimentaux concernant la cinétique de ces réactions.

Cet essai nous oblige à rappeler quelques précautions qui doivent être prises systématiquement quand on étudie une réaction de décomposition des solides, en particulier il est indispensable d'avoir une bonne définition de l'atmosphère gazeuse, de la granulométrie, de la forme des cristaux et de leur préparation, enfin de tous les paramètres qui participent à la définition complète de l'état thermodynamique du système.

Pour l'étude expérimentale qui suit nous avons choisi d'analyser des réactions appartenant à des classes suffisamment éloignées dans l'espoir d'obtenir des résultats cinétiques différents, en particulier en ce qui concerne l'influence de l'atmosphère gazeuse. Les décompositions univariantes ou divariantes d'hydrates ont été longuement étudiées au laboratoire (I-4 ; I-5 ; I-13). Notre choix s'est donc porté sur deux réactions avec échange d'électrons : l'une endothermique, la décomposition du carbonate d'argent où l'échange électronique se fait à l'intérieur du réseau anionique, l'autre exothermique, la décomposition de l'oxalate d'argent où l'échange d'électrons a lieu entre l'anion et le cation.

Tableau 111

Variance	Réactions endothermiques			Réactions exothermiques		
	Sans échange électronique	Echange électronique à l'intérieur de l'anion ou du cation	Echange électronique entre anion et cation	Sans échange électronique	Echange électronique à l'intérieur de l'anion ou du cation	Echange électronique entre anion et cation
2	$\langle\langle SG \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons \langle\langle S \rangle\rangle_1 + G $ <p>Certains hydrates :</p> $\text{Ex : } \langle\langle \text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O} \rangle\rangle \rightleftharpoons \langle\langle \text{CaSO}_4 \rangle\rangle + \text{H}_2\text{O} $ <p>Certains ammoniacates</p> $\langle\langle \text{LiBr}, \text{NH}_3 \rangle\rangle_1 \rightleftharpoons \langle\langle \text{LiBr} \rangle\rangle_1 + \text{NH}_3 $		<p>Certains oxydes :</p> $\text{Ex : } 3\langle\langle \text{Fe}_2\text{O}_3 \rangle\rangle_\alpha \rightleftharpoons 2\langle\langle \text{Fe}_3\text{O}_4 \rangle\rangle_\alpha + \frac{1}{2} \text{O}_2 $ <p>dans le domaine de stabilité de la phase sesqui-oxyde rhomboédrique</p>			
1	<p>Certains hydrates :</p> $\langle SG \rangle_1 \rightleftharpoons \langle S \rangle_2 + G $ $\text{Ex : } \langle \text{Li}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O} \rangle_1 \rightleftharpoons \langle \text{Li}_2\text{SO}_4 \rangle_2 + \text{H}_2\text{O} $	<p>Tous les carbonates :</p> $\langle \text{M}^{2+} \text{CO}_3^{2-} \rangle_1 \rightleftharpoons \langle \text{M}^{2+} \text{O}^{2-} \rangle_2 + \text{CO}_2 $ <p>Tous les hydroxydes :</p> $\langle \text{M}^{2+}, 2\text{OH}^- \rangle_1 \rightleftharpoons \langle \text{M}^{2+}, \text{O}^{2-} \rangle_2 + \text{H}_2\text{O} $	<p>Certains oxydes :</p> $\text{Ex : } 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 $ <p>dans le domaine de stabilité de la magnétite</p> $\text{Ex : } \text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2 $ <p>L'oxalate de nickel</p> $\langle \text{Ni}^{2+} \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle \rightarrow \text{Ni} + 2 \text{CO}_2 $			$\text{M}^+ \text{X}^- \rightarrow \text{M} + \text{X} $ <p>Tous les azotures :</p> $\text{Ex : } \text{BaN}_6 \rightarrow \text{Ba} + 3 \text{N}_2 $ <p>Certains oxalates</p> $\text{Ex : } \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2 \text{CO}_2 $

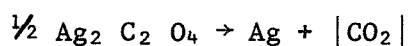
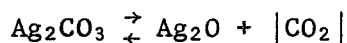
Chapitre II

ETUDE THERMODYNAMIQUE EXPERIMENTALE
DE LA DECOMPOSITION DU CARBONATE ET DE L'OXALATE D'ARGENT

Nous avons montré dans le premier chapitre, la nécessité de donner des phases solides initiale et finale une définition aussi précise que possible en ce qui concerne la structure, la morphologie et les impuretés chimiques. Les techniques employées pour ces analyses ont donc été la radiocristallographie, la microscopie électronique à balayage et l'analyse chimique traditionnelle.

Les réactions chimiques proprement dites qui se manifestent par des variations de masse et structure accompagnées d'effets thermiques, ont été suivies par thermogravimétrie, radiocristallographie, microcalorimétrie et analyse thermique différentielle. On peut jouer sur la complémentarité de ces différentes techniques pour mettre en évidence des étapes successives au cours des réactions (II-1). Il faut souligner l'intérêt particulier des mesures calorimétriques qui sont capables d'enregistrer des transformations des phases solides du type réorganisation des surfaces, qui ne sont accompagnées ni d'effets massiques ni de changement de structure. Dans ce cas les analyses thermogravimétriques et radiocristallographiques sont transparentes au phénomène qui ne peut être observé que par une méthode calorimétrique.

Ce chapitre est destiné à rassembler les résultats expérimentaux de l'étude statique des deux réactions



La détermination des diagrammes d'existence des phases a permis de préparer l'étude cinétique des réactions qui sera abordée dans le chapitre suivant.

II-1 - DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Certains montages qui vont être décrits ont déjà fait l'objet d'une présentation dans un mémoire précédent (II-2). Par souci de cohérence, nous avons choisi de les rappeler ici en décrivant les modifications qui ont pu être apportées entre l'étude de la première et de la deuxième réaction.

Thermogravimétrie

Le montage utilisé est décrit sur la figure II-1. Il s'agit d'un peson Mac BAIN à ressort en quartz de "QUARTZ et SILICE". La charge maximale autorisée est de 3 grammes et la variation minimale de masse détectée 50 microgrammes. Le ressort est entouré d'une jaquette d'eau thermorégulée.

Un dispositif électromagnétique "SETARAM" permet simultanément la détection et la compensation de l'allongement du ressort (II-3). Par ce procédé la nacelle porte-échantillon est immobilisée dans le four quand la masse de l'échantillon évolue et sa température demeure rigoureusement constante au cours de la réaction.

Le volume du réacteur est artificiellement augmenté par un ballon en verre. L'accroissement de pression dû au dégagement de gaz carbonique est ainsi limité à 0,5 torr au maximum pour le carbonate d'argent (échantillon de 50 mg) et à 0,1 torr pour l'oxalate d'argent (échantillon de 10 mg).

Une pompe à palettes associée à une pompe à diffusion d'huile permet de faire le vide dans l'enceinte réactionnelle jusqu'à 10^{-3} torr, le vide est contrôlé au moyen d'une jauge PIRANI ou d'un manomètre ALPHAVAC 200 à ionisation et à cathode froide.

Le dispositif d'entrée des gaz permet l'introduction de plusieurs d'entre eux simultanément. Pour l'étude de la décomposition du carbonate la pression est mesurée au moyen d'un manomètre "VARIAN MAT" jusqu'à 200 torrs et d'un manomètre à membrane "BOURDON" pour les pressions supérieures ; les manomètres ont été remplacés par une jauge ALPHAVAC convenablement étalonnée pour étudier la décomposition de l'oxalate d'argent. La jauge ALPHAVAC ne donne pas une indication linéaire en fonction de la pression quand l'atmosphère est constituée d'un mélange de gaz ; dans ce cas nous avons eu recours au manomètre à mercure associé au manomètre à huile pour la mesure des basses pressions.

Les pressions des gaz facilement condensables sont obtenues par la méthode du point froid. Un ballon en verre à double enveloppe thermostaté est relié à l'enceinte réactionnelle (figure II-1). La tension de vapeur du liquide que contient ce ballon fixe la pression. L'ensemble de l'installation est thermorégulé à une température supérieure à celle du ballon pour éliminer tout point de condensation.

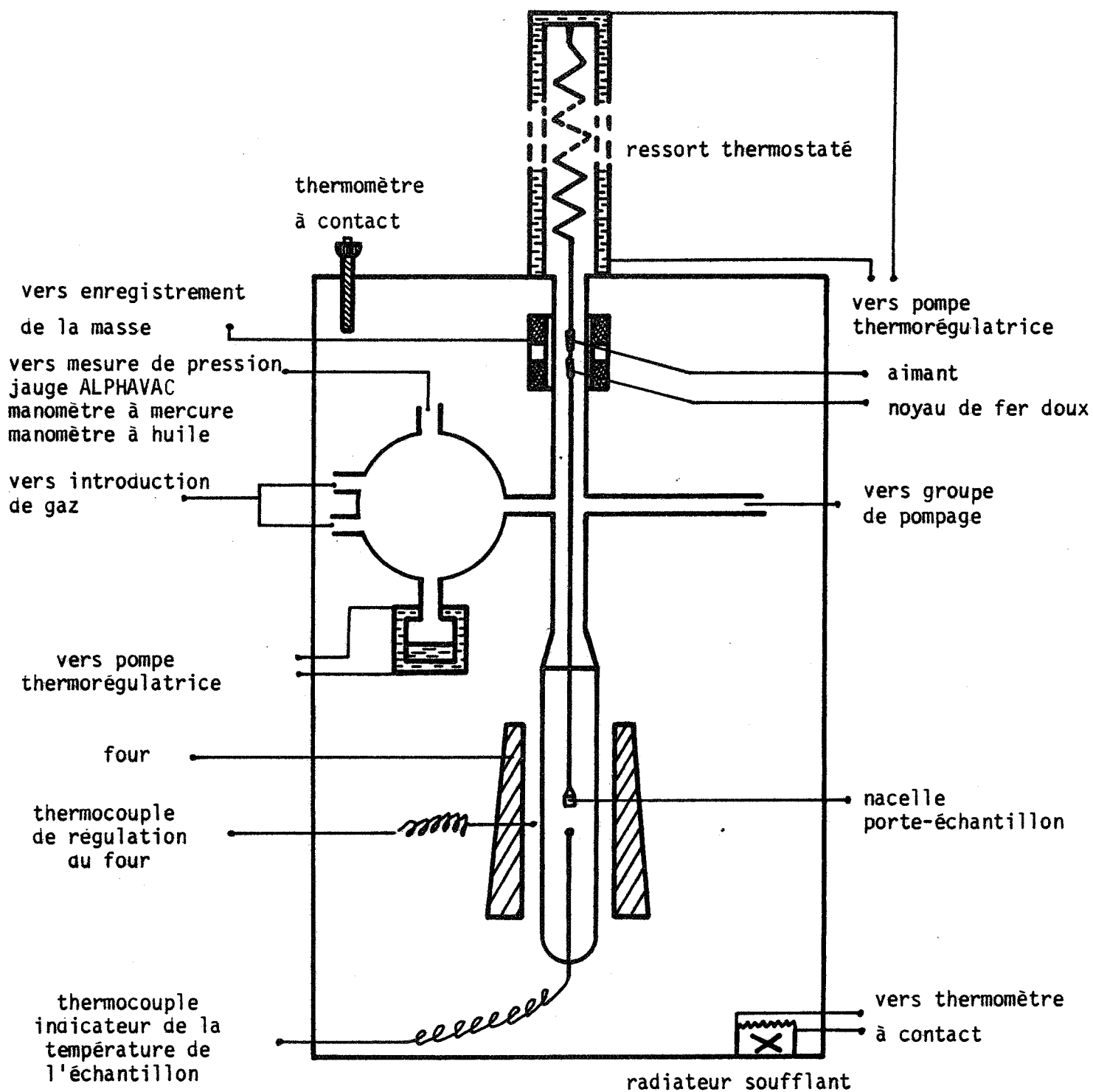


figure II-1

Schéma du peson Mac Bain

L'échantillon est chauffé dans un four vertical. Ce four est refroidi par une jaquette d'eau et sa température est commandée par un programmeur-régulateur "SETARAM PRT 3000". La température du produit est repérée par un thermocouple en fer-constantan situé à proximité de la nacelle dans le tube porte-échantillon.

Les signaux qui mesurent l'évolution de la masse et de la température de l'échantillon sont enregistrés simultanément sur un enregistreur galvanométrique "SEFRAM" à deux voies.

Radiocristallographie

Nous avons caractérisé par radiocristallographie les phases solides en présence au cours de la décomposition du carbonate et de l'oxalate d'argent sous différentes atmosphères.

Pour cette étude nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. THETA 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

L'échantillon se présente sous la forme d'une poudre fine, pastillée ou accolée sur un support de verre dépoli. Il est placé dans un four à résistance de "Kanthal" (licence C.N.R.S., invention BARRET et GERARD). La commande de température est réalisée au moyen d'un programmeur "SETARAM RT 64", relié au four par un thermocouple en fer-constantan.

Le four est en liaison avec une pompe à palettes et avec une double entrée de gaz pour permettre l'établissement d'une atmosphère contrôlée. Un manomètre à membrane permet la mesure des hautes pressions. Le vide est contrôlé par un tube à décharge PFÜCKER qui s'éteint lorsque la pression de gaz résiduelle devient inférieure à 10^{-2} torr.

Les pressions de vapeur d'eau sont obtenues par un dispositif analogue à celui utilisé en thermogravimétrie.

Les diffractogrammes et la température de l'échantillon sont enregistrés simultanément sur un enregistreur potentiométrique "MECI" à deux voies.

Pour la détermination des phases intermédiaires éventuellement formées en cours de réaction nous avons fait appel à la technique classique du balayage (II-4).

Microcalorimétrie

L'effet thermique qui accompagne la décomposition du carbonate d'argent a pu être mesuré dans des conditions isobares et isothermes au moyen d'un microcalorimètre "CALVET" haute température. Cet appareil est également équipé d'un ensemble de vide et de mesure des pressions qui permet d'opérer en atmosphère contrôlée. SOUCHON (II-26) en a fait une description détaillée dans sa thèse.

Analyse thermique différentielle

La nécessité de mesurer les effets thermiques de la décomposition de l'oxalate d'argent en programmation de température nous a contraint à avoir recours à l'analyse thermique différentielle. L'appareil utilisé est un DU PONT : 990 Thermal Analyzer. Le fonctionnement en calorimétrie différentiel à balayage permet d'atteindre la sensibilité de 0,01 mcal/s/inch sur les thermocouples de chromel-alumel.

Cet analyseur est équipé d'un système d'introduction des gaz mais ses performances concernant la qualité du vide sont modestes (vide résiduel de 10^{-1} torr). Il a été possible de dissocier le four de l'ensemble de commande et donc de thermoréguler le réacteur sans risquer d'endommager les composants électroniques. Cet appareil nous a donc permis de travailler en atmosphère contrôlée y compris avec des vapeurs condensables.

Conditions opératoires pour qu'une analyse thermique isobare et isotherme soit possible

Nous sommes particulièrement convaincus de la nécessité de conduire les mesures d'analyses thermiques dans des conditions isobares et isothermes. L'exploitation formelle d'une courbe cinétique n'est possible que si le maximum de paramètres intensifs demeurent constants au cours du temps. Si au contraire l'analyse thermique est réalisée dans des conditions de température évolutives avec le temps, l'écart à l'équilibre que présente le système évolue aussi. Cet écart à l'équilibre est généralement une fonction complexe de la température, et l'exploitation des courbes cinétiques est très difficile (II-5).

Il n'est malheureusement pas toujours possible de procéder à l'analyse thermique d'une réaction hétérogène dans des conditions isobares et isothermes. Il faut que le réacteur puisse s'adapter aux conditions de stabilité du système.

Par exemple pour les appareils qui ont une inertie thermique importante comme le microcalorimètre CALVET, on doit obligatoirement fixer en premier la température puis amener le système hors d'équilibre par un brusque changement de pression. Cette dernière opération est quasi-instantanée et ne modifie pas la stabilité de l'enregistrement si on opère avec un montage symétrique.

Cette méthode opératoire n'est possible que si une variation de pression est effectivement apte à modifier la stabilité du système. C'est le cas de la décomposition du carbonate d'argent.

Par contre pour les réactions de décomposition non équilibrées, en particulier les réactions exothermiques, le domaine de stabilité du solide initial est indépendant de la pression, et la méthode opératoire n'est plus applicable.

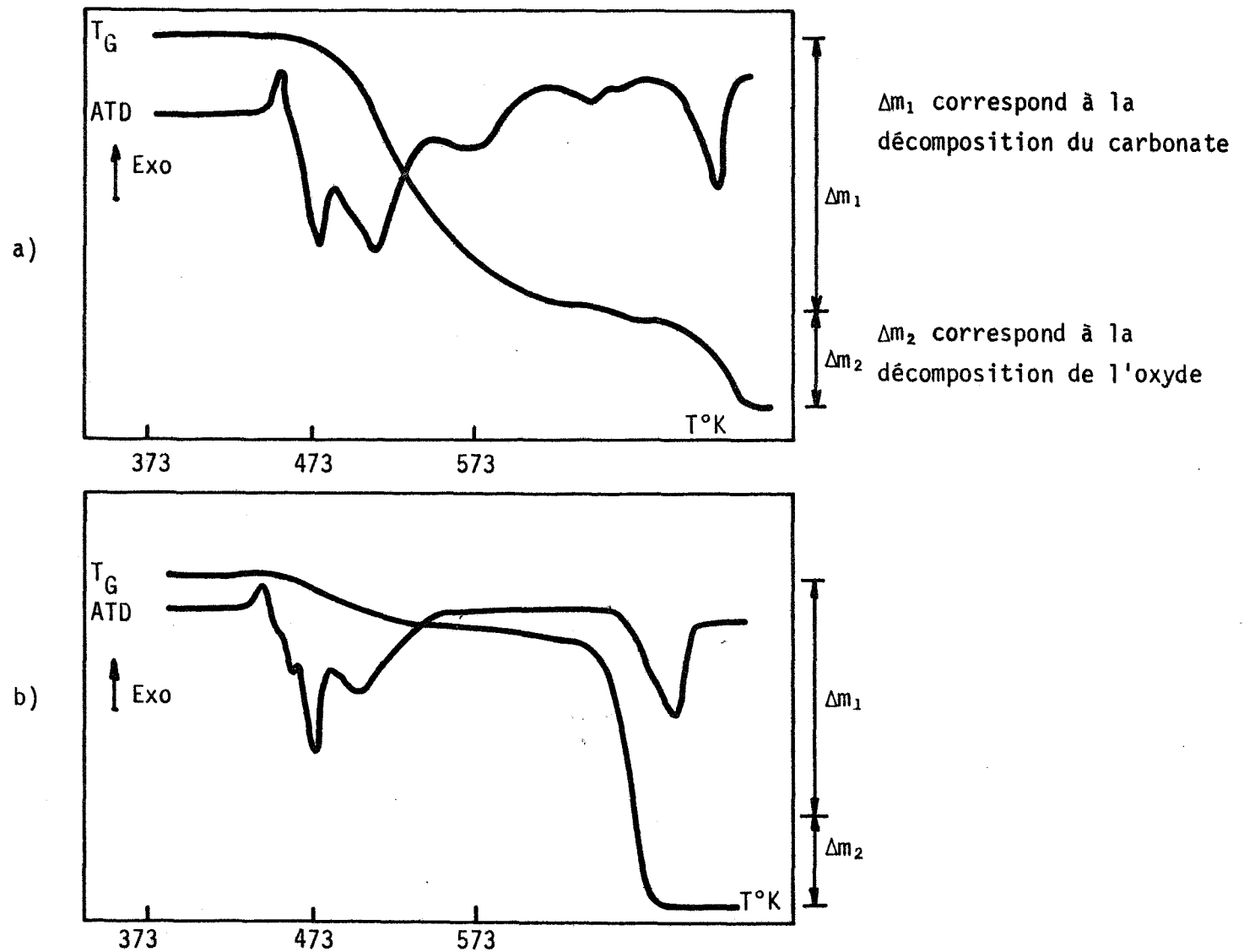
C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu procéder à une analyse thermique isotherme au microcalorimètre CALVET de la décomposition de l'oxalate d'argent. Dans ce cas l'analyse thermique de la réaction réalisée dans des conditions de température évolutives apporte des renseignements qualitatifs intéressants.

II-2 - ANALYSE DES PHASES DU SYSTEME $\text{Ag}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + |\text{CO}_2|$

Un certain nombre d'auteurs (II-6 ; II-7) signalent l'existence de plusieurs "carbonates d'argent" qui sont fonction de la méthode de préparation. Ces carbonates se distinguent par la morphologie et la taille des cristaux, par les effets thermiques qui accompagnent le départ du gaz et par leur température de début de décomposition qui peut varier dans des proportions considérables de 150 à 300°C suivant BARNES ((II-6) et figure II-2. Par contre les analyses chimique et radiocristallographique ne mettent en évidence qu'une seule phase carbonate d'argent.

Nous n'avons pas étudié l'influence de la préparation sur la cinétique de décomposition, et nos mesures ont porté sur un produit commercial "Carbonate d'argent LABOSI pour analyses". Ce produit est photosensible et il est conservé à l'abri de la lumière.

La poudre jaune du carbonate d'argent observée au microscope électronique à balayage CAMECA se présente sous la forme d'agrégats de micrograins dont la taille n'excède pas 0,2 microns (figure II-3). La sélection mécanique d'une granulométrie précise n'est pas possible à cette dimension.



Influence de la préparation sur la décomposition de Ag_2CO_3
d'après BARNES (réf. II.4)

- a) Décomposition de Ag_2CO_3 "actif" mesurée en thermogravimétrie et analyse thermique différentielle
b) " " "inactif" " " " " " "

figure II-2

L'oxyde d'argent produit par la décomposition du carbonate conserve une morphologie voisine quoique plus fragmentée que les cristaux dont il est issu (figure II-3).

II-2-1 - Analyse chimique

La recherche de cations étrangers dans le carbonate d'argent a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique sur un appareil "PERKIN-ELMER 303". Les mesures ont porté sur un ensemble de cations qui ont une grande probabilité de se substituer à l'argent en raison de leur encombrement stérique et de leur position dans la classification périodique (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , V^{3+}). Ces impuretés ont des teneurs inférieures aux limites de détection de l'appareil.

II-2-2 - Structure cristalline des phases Ag_2CO_3 et Ag_2O

Le carbonate d'argent cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe spatial P_{21} (II-8). A partir du spectre de diffraction (II-2) nous avons pu affiner sur l'ordinateur PHILIPS 1100 la valeur des paramètres de la maille cristalline qui diffèrent très peu des fiches J.C.P.D.S. (II-9)

$$\begin{array}{ll} a = 4,827 \text{ \AA} & c = 3,237 \text{ \AA} \\ b = 9,554 \text{ \AA} & \beta = 92,46^\circ \end{array}$$

Le volume de la maille correspondant est de $149,13 \text{ \AA}^3$ et la densité théorique de 6,13.

Dans toute l'étendue du domaine de pression et de température étudiée le produit obtenu est toujours l'oxyde d'argent Ag_2O qui peut contenir des traces d'argent métallique cristallisé.

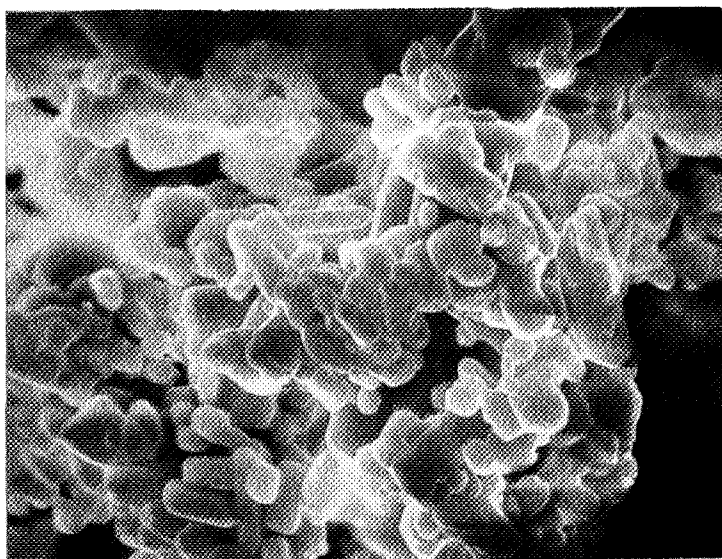
L'oxyde d'argent cristallise dans le système cubique et appartient au groupe spatial P_{n3m} (II-10).

La valeur du paramètre que nous avons calculée à partir du spectre est :

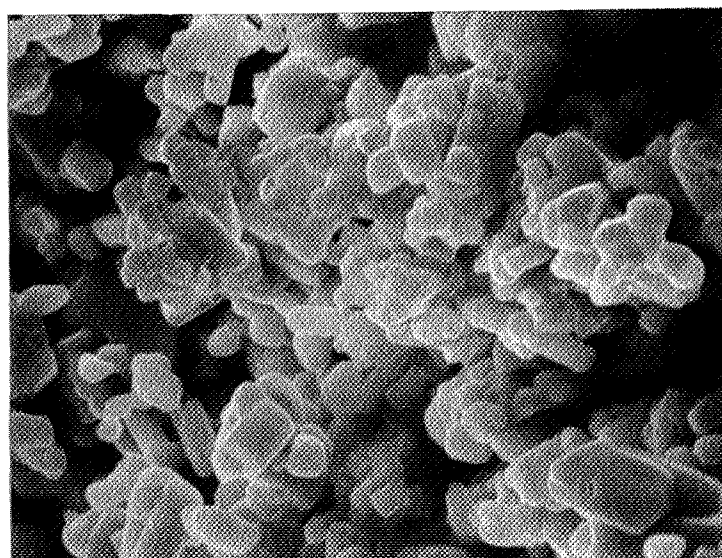
$$a = 4,740 \text{ \AA}$$

qui correspond à une densité théorique $d = 7,21$.

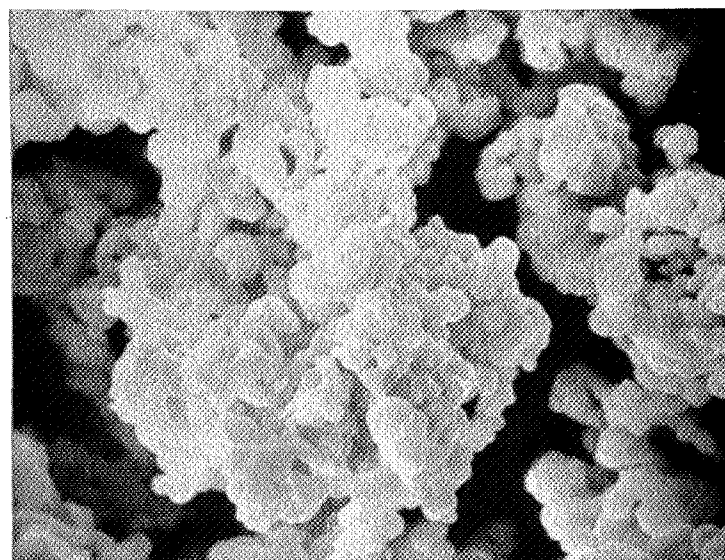
figure II-3



Ag_2CO_3 315 - 200 μ x 3500



Ag_2CO_3 50 - 100 μ x 3500



Ag_2O ex Ag_2CO_3 x 3500

II-2-3 - Problème posé par la métastabilité de l'oxyde d'argent

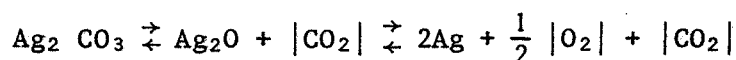
Nous avons constaté que le produit de la décomposition du carbonate d'argent en atmosphère de gaz carbonique, de vapeur d'eau, d'oxygène ou sous vide est l'oxyde d'argent. Or dans les conditions opératoires de température et de pression choisies, l'oxyde d'argent est thermodynamiquement instable. Nous avons reporté sur le tableau II-1

les valeurs calculées de la pression d'équilibre en fonction de la température à partir des données bibliographiques (II-11).

T en °C	110	130	150	170	190
P _{O₂} en torrs	0,98	6,25	34,2	153,5	654

Tableau II-1

Les vitesses de décomposition ont été mesurées généralement à 169°C. A cette température la pression d'oxygène d'équilibre de l'oxyde d'argent est voisine de 150 torrs. Pour des pressions plus faibles la phase oxyde d'argent est instable et la réaction devrait logiquement se poursuivre jusqu'à la précipitation d'argent métallique suivant le schéma :



Or la décomposition de l'oxyde n'est observée qu'à des températures supérieures à 300°C même sous faible pression d'oxygène (figure II-4).

L'existence d'oxyde d'argent dans ces conditions d'instabilité peut donner lieu à deux interprétations :

- la décomposition est effectivement possible mais sa cinétique est très lente. Autrement dit "l'arrêt cinétique" de la réaction s'étendrait de 100 à 350°C sous vide, ce qui est énorme.

- l'oxyde d'argent, dans les conditions de l'expérience est stabilisé par les traces d'argent métallique. Cette stabilité serait due soit à l'existence d'une solution solide d'argent dans le solide ionique, soit à l'existence de microdomaines d'argent dont les interfaces Ag/Ag₂O auraient une énergie importante.

Cette deuxième hypothèse déjà suggérée par ALLEN (II-12)

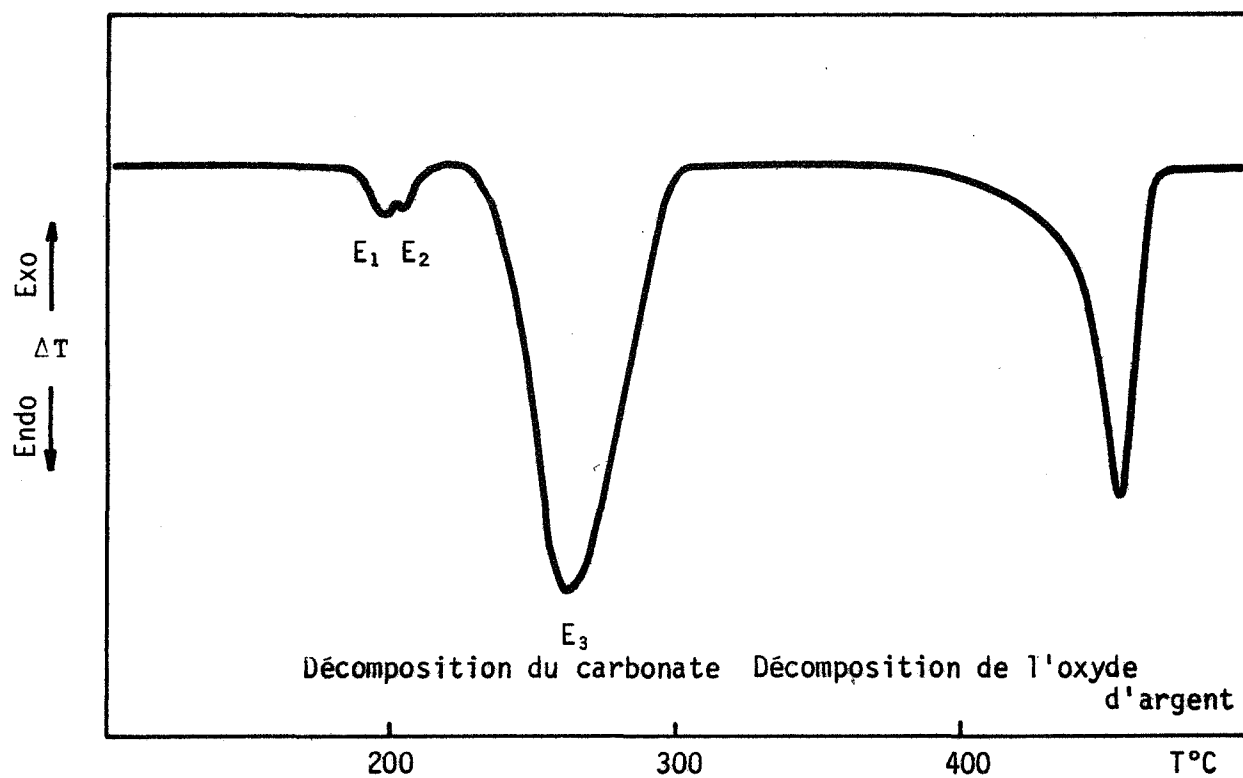


figure II-4.

Analyse thermique différentielle de la décomposition du carbonate et de l'oxyde d'argent

$$P_{\text{CO}_2} = 650 \text{ torrs} \quad ; \quad \frac{\Delta T}{\Delta t} = 20^\circ/\text{mn}$$

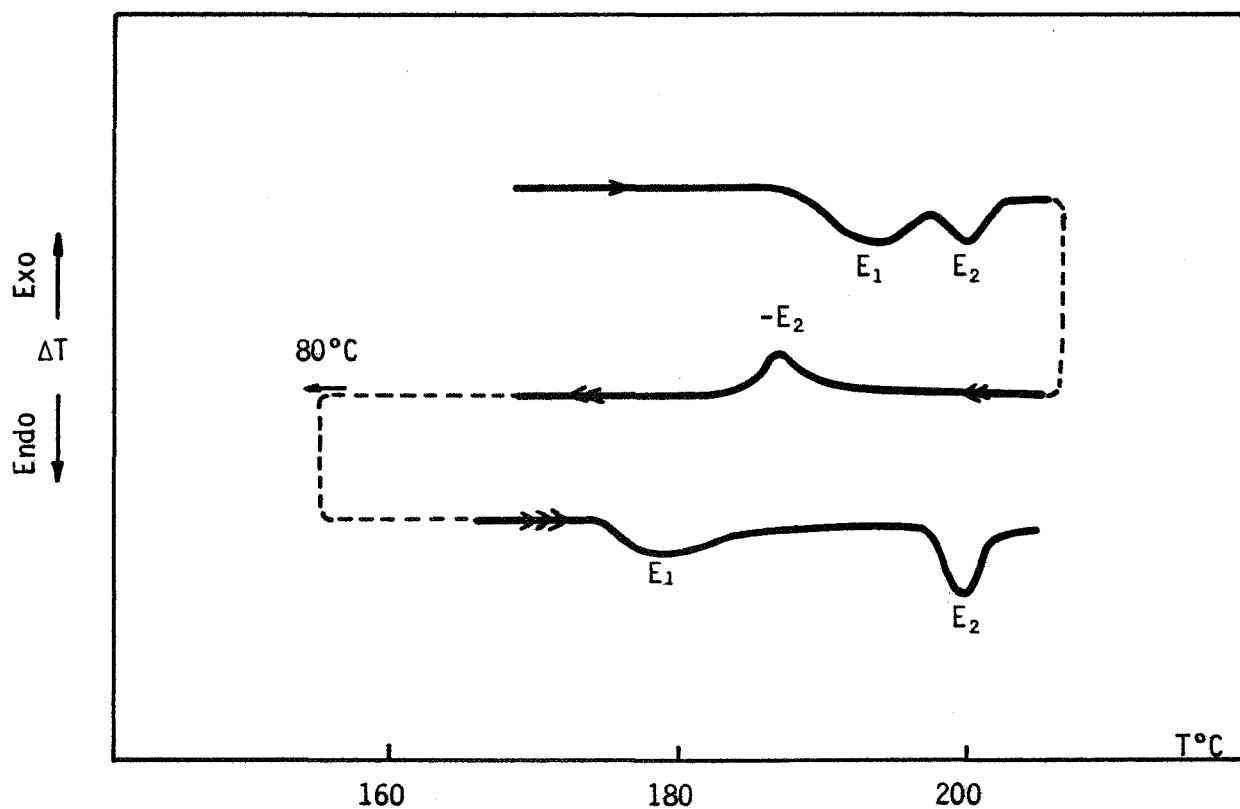


figure II-5

Etude par analyse thermique différentielle de la réversibilité des transformations secondaires E_1 et E_2 qui précèdent la décomposition de Ag_2CO_3 , $P_{\text{CO}_2} = 700 \text{ torrs}$, $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10^\circ/\text{mn}$

serait conforme aux modèles thermodynamiques que nous avons élaborés pour les systèmes hétérogènes et qui tiennent compte des effets de surface (chapitre I-4).

II-2-4 - Analyse des effets thermiques de la réaction

Nous avons procédé à l'analyse thermique de la réaction dans des conditions isothermes par microcalorimétrie et en programmation de température par analyse thermique différentielle.

L'enthalpie de la réaction mesurée au microcalorimètre CALVET sous 60 torrs de CO_2 à 169°C est :

$$\Delta H = 20 \pm 1 \text{ kcal/mole.}$$

Nous reviendrons sur l'exploitation du thermogramme pour interpréter la cinétique de la réaction.

Nous avons rencontré quelques difficultés pour stabiliser la ligne de base en début de réaction. La raison de ces difficultés est apparue clairement à la suite de l'analyse thermique différentielle de la réaction.

L'effet endothermique principal est accompagné de deux effets secondaires également endothermiques (figure II-4). Il est possible de séparer nettement les deux effets secondaires E_1 et E_2 de l'effet principal E_3 en augmentant la pression du gaz carbonique ; E_1 et E_2 sont en effet indépendants de la pression de gaz carbonique ou de la pression de vapeur d'eau, alors que E_3 évolue rapidement avec P_{CO_2} .

Les caractéristiques des trois effets thermiques sous une pression de gaz carbonique de 1 atmosphère et pour une vitesse de montée en température de $10^\circ/\text{mn}$, sont les suivantes

E_1 :	$\Delta H_1 = 1,1 \text{ kcal/mole CO}_2$	$T_1 = 184^\circ\text{C}$
E_2	$\Delta H_2 = 0,57$ "	$T_2 = 191^\circ\text{C}$
E_3	$\Delta H_3 = 20$ "	$T_3 = 230^\circ\text{C}$

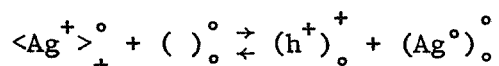
Les effets E_1 et E_2 sont réversibles mais E_1 présente une hystérèse beaucoup plus importante que E_2 .

Sous très basse pression de CO_2 , E_1 et E_2 se superposent à l'effet principal E_3 (figure II-6).

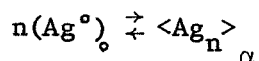
Enfin si la réaction a lieu en présence d'oxygène le premier effet endothermique E_1 est précédé par une transformation exothermique peu intense qui initie la réaction (figure II-7).

La complexité des effets thermiques qui accompagnent la décomposition du carbonate d'argent a inquiété un certain nombre d'auteurs. WYDEVEN (II-13) et plus récemment BARNES et STONE (II-6) ont effectivement observé les deux transformations endothermiques E_1 et E_2 . Ces auteurs n'ont pas pu corréliser ces deux transformations à une modification du spectre de diffraction X ou à une variation de masse. WYDEVEN suppose finalement que les transformations endothermiques secondaires ont pour origine soit une désorientation et rotation libre de l'ion carbonate soit des changements physico-chimiques à la surface du carbonate. On pourrait en principe vérifier la première hypothèse par analyse du spectre infra-rouge ; malheureusement, la nécessité de travailler avec une pression de gaz carbonique élevée pour isoler les deux pics ne permet pas de faire cette analyse car le rayonnement infra-rouge est complètement absorbé par les molécules du gaz carbonique. La deuxième hypothèse ne peut pas donner lieu à vérification.

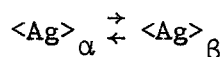
Nous pensons qu'une interprétation plus satisfaisante est à chercher dans le sens de la modification des défauts de structure du carbonate d'argent. Le premier effet endothermique E_1 pourrait être une précipitation de ces défauts dans une phase nouvelle, autrement dit la température T_1 délimiterait la dimixtion de ces défauts de structure. Cette précipitation s'accompagnerait d'un second changement de phase du type phase amorphe \rightarrow phase cristallisée (effet E_2). A titre d'exemple les défauts de structure du carbonate pourrait être des atomes neutres d'argent interstitiels, soit avec les notations de BESSON (II-14)



La demixtion responsable de l'effet E_1 s'écrit alors



et le deuxième effet endothermique E_2 :

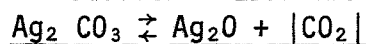


Cette interprétation rend bien compte de la non-dépendance de T_1 et T_2 avec l'atmosphère gazeuse de CO_2 ou H_2O . Nous reviendrons sur l'interprétation du rôle de l'oxygène sur ces transformations au cours de l'étude cinétique (chapitre IV).

La réversibilité quasi-instantanée de E_2 est logique puisqu'il s'agit d'un simple changement de phase. La réversibilité très lente de E_1 signifie qu'aux basses températures, de l'argent métallique est capable de diffuser dans le carbonate. On peut s'étonner toutefois du caractère endothermique de ces deux transformations, les précipitations de phase étant généralement exothermiques.

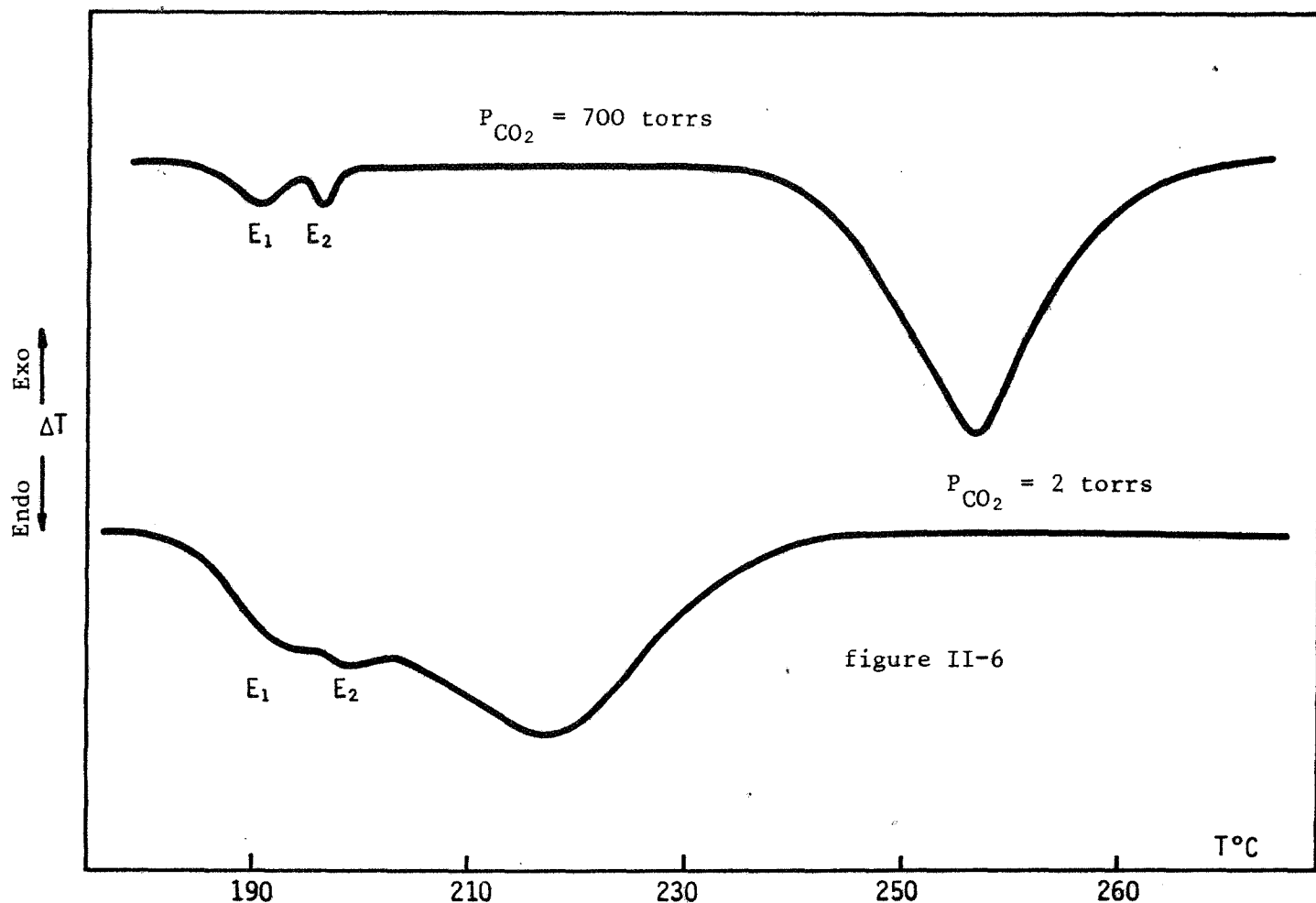
Nous reviendrons sur l'importance des deux transformations endothermiques E_1 et E_2 au cours de l'interprétation des courbes cinétiques dans le chapitre IV.

II-3 - DETERMINATION DU DIAGRAMME DE PREDOMINANCE DES PHASES DE LA REACTION

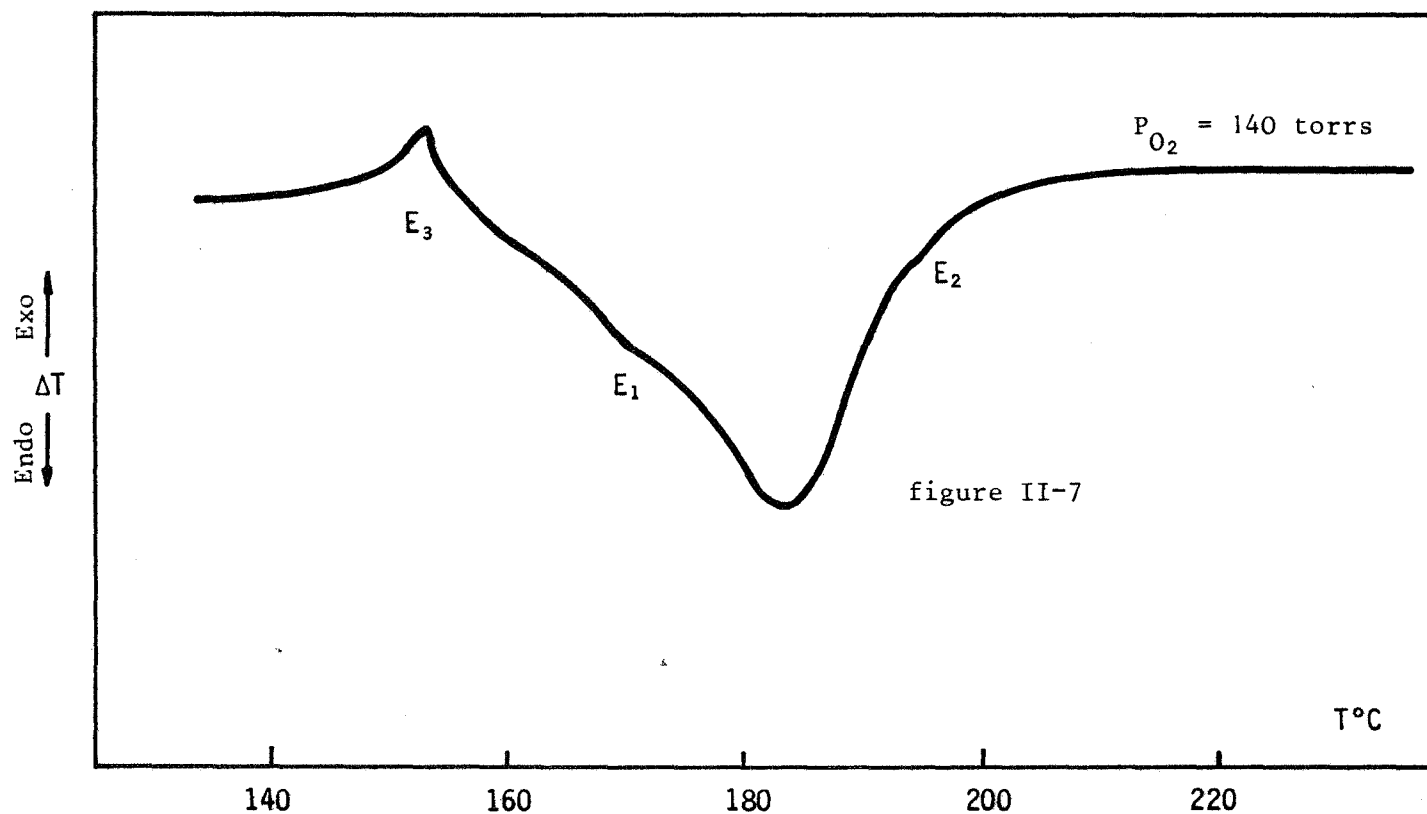


La connaissance thermodynamique complète du système étudié nécessite évidemment la détermination du diagramme d'équilibre $P_{\text{CO}_2} = f(T)$. Nous avons montré (II-15) que la détermination expérimentale de ce type de diagramme fournit des résultats généralement peu satisfaisants et largement contradictoires avec d'autres mesures comme l'enthalpie de réaction par exemple.

Nous avons reporté sur la figure II-8 le diagramme de prédominance des phases obtenu par la méthode des montées en températures.



Etude par analyse thermique différentielle de la décomposition de Ag_2CO_3 aux basses pressions de CO_2 ; $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10^{\circ}/\text{mn}$



Etude par analyse thermique différentielle de la décomposition de Ag_2CO_3 sous pression d'oxygène $P_{\text{O}_2} = 140$ torrs ; $\frac{\Delta T}{\Delta t} = 10^{\circ}/\text{mn}$

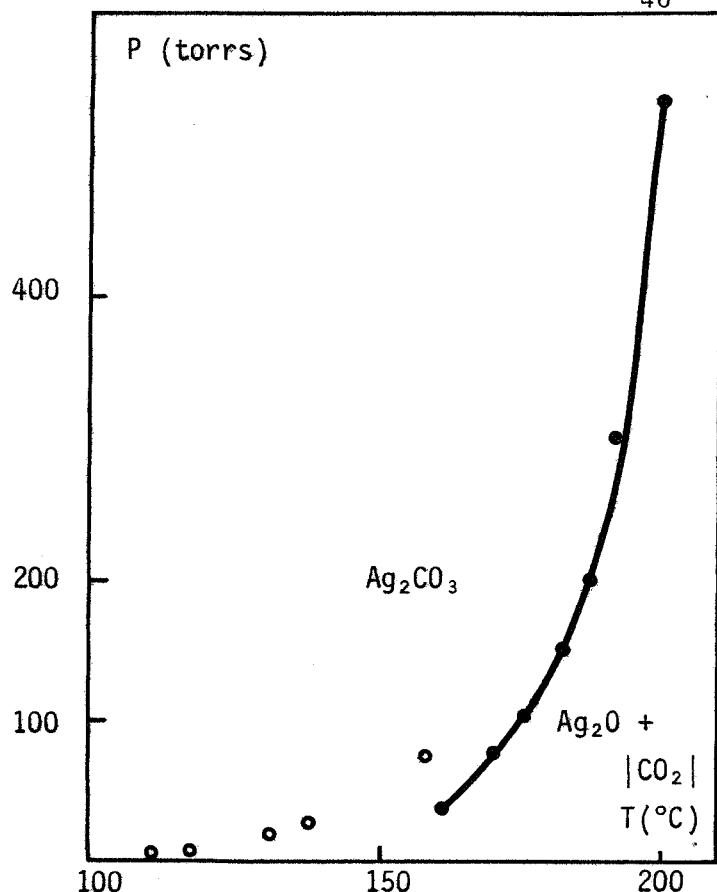


figure II-8

Diagramme d'équilibre $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$

- d'après DRAKE et BENTON
- nos mesures en programmation de température

Ce diagramme présente l'allure caractéristique d'une décomposition endothermique observée au voisinage de l'équilibre (cf. chapitre I-2).

Les couples (P,T) se placent sur une droite dans le système de coordonnées $\ln P = f(\frac{1}{T})$. Par analogie avec l'équation de VAN T' HOFF :

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) ; \text{ soit } \ln P_o = - \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} ,$$

la variation d'enthalpie de la réaction serait :

$$\Delta H^\circ = 28 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est nettement en désaccord avec la mesure microcalorimétrique :

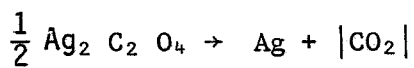
$$\Delta H^\circ = 20 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

et la valeur proposée par KUBACHEWSKI (II-16)

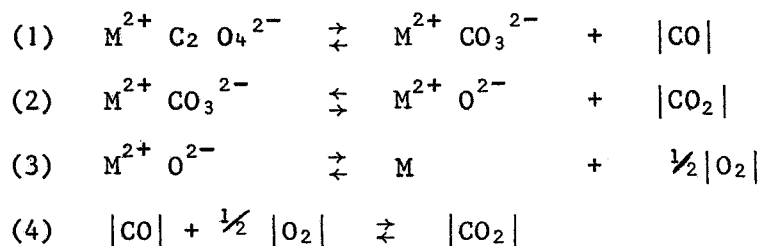
$$\Delta H^\circ = 19,4 \pm 2,5 \text{ kcal/mole}$$

Nous proposons au chapitre IV une méthode plus raffinée pour la détermination du diagramme d'équilibre.

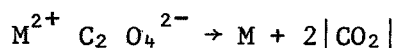
II-4 - ANALYSE DES PHASES DE LA REACTION



Nous avons déjà souligné (chap. I § 1) les particularités attachées aux réactions de décomposition des oxalates qui peuvent donner lieu au schéma réactionnel suivant :



Toutes les étapes précédentes ou seulement une partie d'entre elles peuvent avoir lieu. Quand les quatre étapes ont lieu effectivement, le bilan global de la réaction est :



A notre connaissance quatre oxalates seulement présentent ce bilan ; il s'agit des oxalates de nickel, cuivre, mercure et argent.

Dans ce cas la détermination de la composition de la phase gazeuse est de première importance pour la compréhension des processus cinétiques. En effet si la phase gazeuse est un mélange de gaz CO , O_2 , CO_2 , les étapes intermédiaires 1, 2 et 3 ont assurément eu lieu. Par contre si la phase gazeuse contient du CO_2 seul, il est possible d'envisager que la décomposition de l'ion oxalate $\text{C}_2 \text{O}_4^{2-}$ se fasse directement sans créer les ions intermédiaires carbonate et oxyde. Il ne peut s'agir toutefois que d'une présomption car l'étude thermodynamique de l'équilibre $|\text{CO}| + \frac{1}{2} |\text{O}_2| \rightleftharpoons |\text{CO}_2|$ nous montre que cet équilibre est fortement déplacé vers la droite à la température de la réaction : 140°C .

$$K_p = \frac{\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}}}{\frac{P_{\text{CO}_2}}{1/2 P_{\text{CO}}^{3/2}}} \approx 10^{25}$$

La présence des catalyseurs que sont les métaux et les oxydes, par exemple ceux produits par la réaction pourrait donc rendre instantanée cette réaction qui n'est observée habituellement qu'à des températures plus élevées.

II-4-1 - Préparation et description des échantillons d'oxalate d'argent

L'oxalate d'argent que nous avons utilisé principalement a été préparé au laboratoire par précipitation très lente de solutions de nitrate d'argent 0,2 N et d'acide oxalique 0,2 N dans l'obscurité. Nous avons constaté que la forme et la taille des cristaux obtenus dépendaient beaucoup de la température de précipitation. A 65°C on obtient les cristaux les plus homogènes et les plus gros. Ces cristaux ont pour la plupart une forme hexagonale et peuvent atteindre un diamètre de 200 microns (fig. II-9). Ils sont en outre très plats, leur épaisseur excède rarement 2 microns. La poudre contient aussi quelques cristaux parasites dont la forme géométrique est plus complexe (rhomboédre) ; ils sont d'autant plus nombreux que la température est basse et que l'écart à la stoechiométrie des réactifs est important (écart dû par exemple à une agitation insuffisante). Le produit préparé suivant cette méthode sera désigné dans la suite sous le titre de préparation (I).

Afin d'étudier l'influence de la préparation sur la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent, nous avons modifié la concentration en réactifs de la solution mère de la façon suivante :

- la préparation (II) est obtenue à partir d'une solution contenant un excès d'acide oxalique : acide oxalique 0,4N ; AgNO_3 0,2 N.

- la préparation (III) à partir d'une solution contenant un excès de nitrate d'argent : Acide oxalique 0,2N ; AgNO_3 0,4 N.

Nous constaterons que la réactivité des trois préparations est effectivement très différente (chapitre V). Les trois produits ne présentent pas de différences détectables par l'analyse radiocristallographique ou par la spectroscopie infra-rouge. Ils se distinguent seulement par leur morphologie et la teneur en impuretés NO_3^- .

Les cristaux des préparations (II) et (III) ont des formes plus variées et leur taille est nettement plus petite que les cristaux de la préparation (I) (figure II-9).

Nous avons dosé les ions NO_3^- présents dans les différentes préparations. Nous avons choisi la méthode colorimétrique (II-17). Les ions nitrate sont complexés par la brucine. Ces complexes font apparaître des bandes d'absorption caractéristiques vers 4100 et 3380 Å.

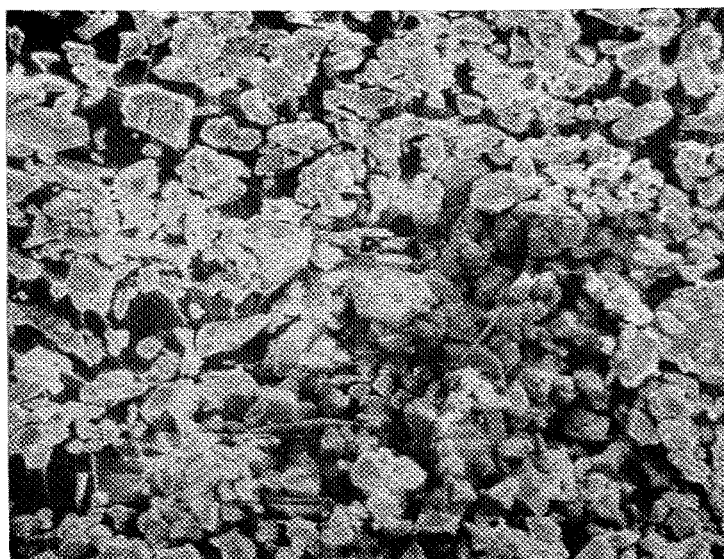
figure II-9



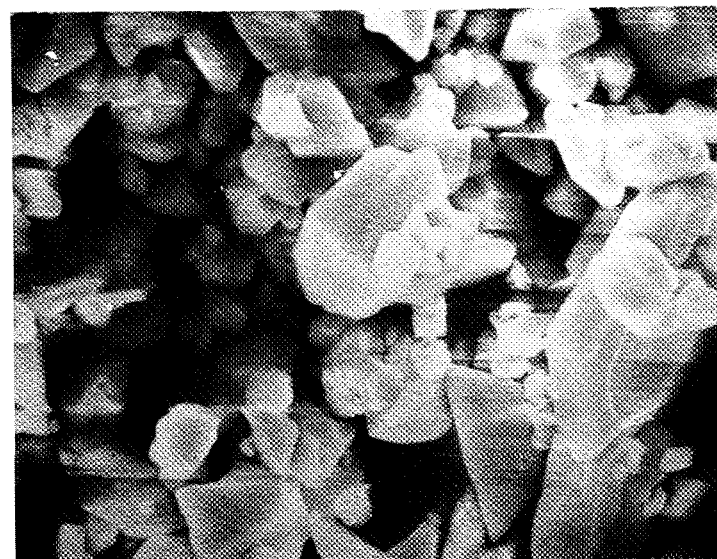
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ I x 350



$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ III x 350



$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ II x 350



$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ III x 1500

Les concentrations en ions nitrate pour les différentes préparations sont les suivantes :

Préparation (I)	:	0,4 mg de NO_3^-	par	gramme d'oxalate d'argent
" (II)	:	0,1 "	"	"
" (III)	:	2,8 "	"	"

Le taux d'impuretés évolue donc comme le rapport des normalités en nitrate d'argent et en acide oxalique dans la solution mère.

Les taux élevés de pollution, en particulier pour la préparation (III), laissent supposer qu'il y a démixtion et que les échantillons contiennent un peu de nitrate d'argent dans sa propre phase.

II-4-2 - Spectres de diffraction X

L'oxalate d'argent cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ (II-18). Le spectre de diffraction X correspond au spectre de référence des fiches J.C.P.D.S., sauf en ce qui concerne les intensités de raies. Les différences d'intensité peuvent avoir comme explication la forme très plate des cristaux de notre préparation ; cette géométrie est susceptible d'introduire une orientation préférentielle de la poudre.

Le spectre du produit final est celui de l'argent métallique. Il est difficile à partir de ce spectre d'exclure formellement la possibilité de formation d'oxyde d'argent en cours de réaction. En effet les raies de diffraction les plus intenses de l'oxyde d'argent se superposent à celles de l'oxalate et l'analyse radiocristallographique ne constitue pas un critère très sûr dans ce cas. C'est pourquoi nous avons procédé à l'analyse de la phase gazeuse.

II-4-3 - Analyse de la phase gazeuse

L'analyse de la phase gazeuse doit nous permettre de préciser si la réaction produit du gaz carbonique seul ou un mélange CO_2 - CO - O_2 .

Nous avons procédé à cette analyse par spectrométrie de masse. L'appareil est un spectromètre de masse quadrupolaire BALZERS QHG 111 à détection par multiplicateur d'électrons. Il est relié à un réacteur où l'échantillon peut être décomposé dans une atmosphère contrôlée.

L'exploitation du spectre est délicate. La molécule de gaz carbonique est brisée dans le spectromètre et avec le pic principal d'absorption correspondant à CO_2^+ ($m/e = 44$) sont enregistrés les pics CO^+ (26), O^+ (16) et O_2^+ (32). Il est donc nécessaire d'étalonner l'appareil sous pression de CO_2 et de comparer à la même pression le spectre du gaz produit par la réaction.

La figure II-10 montre l'analogie de ces spectres. Conformément aux données bibliographiques (II-19 ; II-20) la décomposition de l'oxalate ne produit donc que de l'argent et du gaz carbonique. Toutefois la précision de la méthode est faible. Si la réaction produit moins de 2 % d'oxyde de carbone et d'oxygène, il n'est pas possible de s'en rendre compte par cette méthode.

II-4-4 - Mesure de l'effet thermique

Nous avons voulu nous assurer que l'enthalpie de réaction ne dépend pas de la nature de l'atmosphère gazeuse ce qui est une nouvelle façon de montrer que la décomposition progresse sans passer par les espèces intermédiaires carbonate et oxyde.

La pression de gaz carbonique n'a pas d'influence sur la température de début de réaction et nous n'avons donc pas pu mesurer l'effet thermique par microcalorimétrie isotherme. Nous avons été contraint de procéder par analyse thermique différentielle isobare.

La figure II-11 donne l'allure de la courbe $\Delta T = f(t)$ obtenue en atmosphère de gaz carbonique. Cette courbe se déforme considérablement quand on opère en présence d'hydrogène ou d'oxygène. Nous étudierons ultérieurement ces déformations. Nous nous préoccupons de l'enthalpie ΔH de la réaction et donc de l'aire A sous la courbe qui lui est proportionnelle.

$$\Delta H \approx E(T, G) \cdot A$$

L'appareil est étalonné au moyen d'une pastille de saphir dont la fonction $C_p = f(T)$ est connue avec précision (II-21). Nous avons vérifié que pour un gaz donné le facteur E ne dépend pas de la pression si elle est supérieure à quelques torrs ; E est à peu près constant sur un domaine de température de quelques dizaines de degrés.

Par contre le facteur d'étalonnage E est fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse. BERG (II-22) propose une interprétation liée à

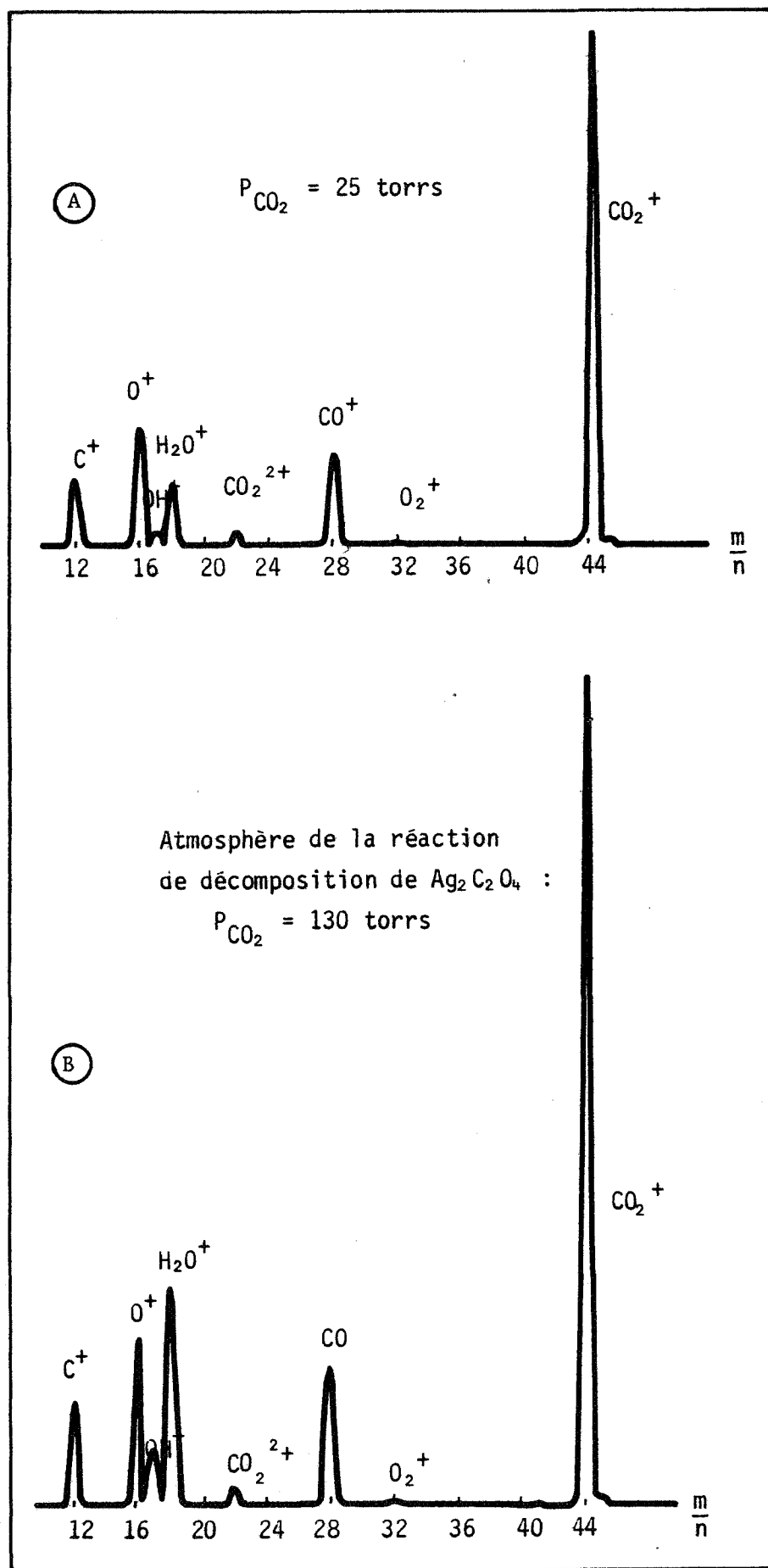


figure II-10

Spectre de masse

(A) - du gaz carbonique

(B) - du gaz produit par la réaction de décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

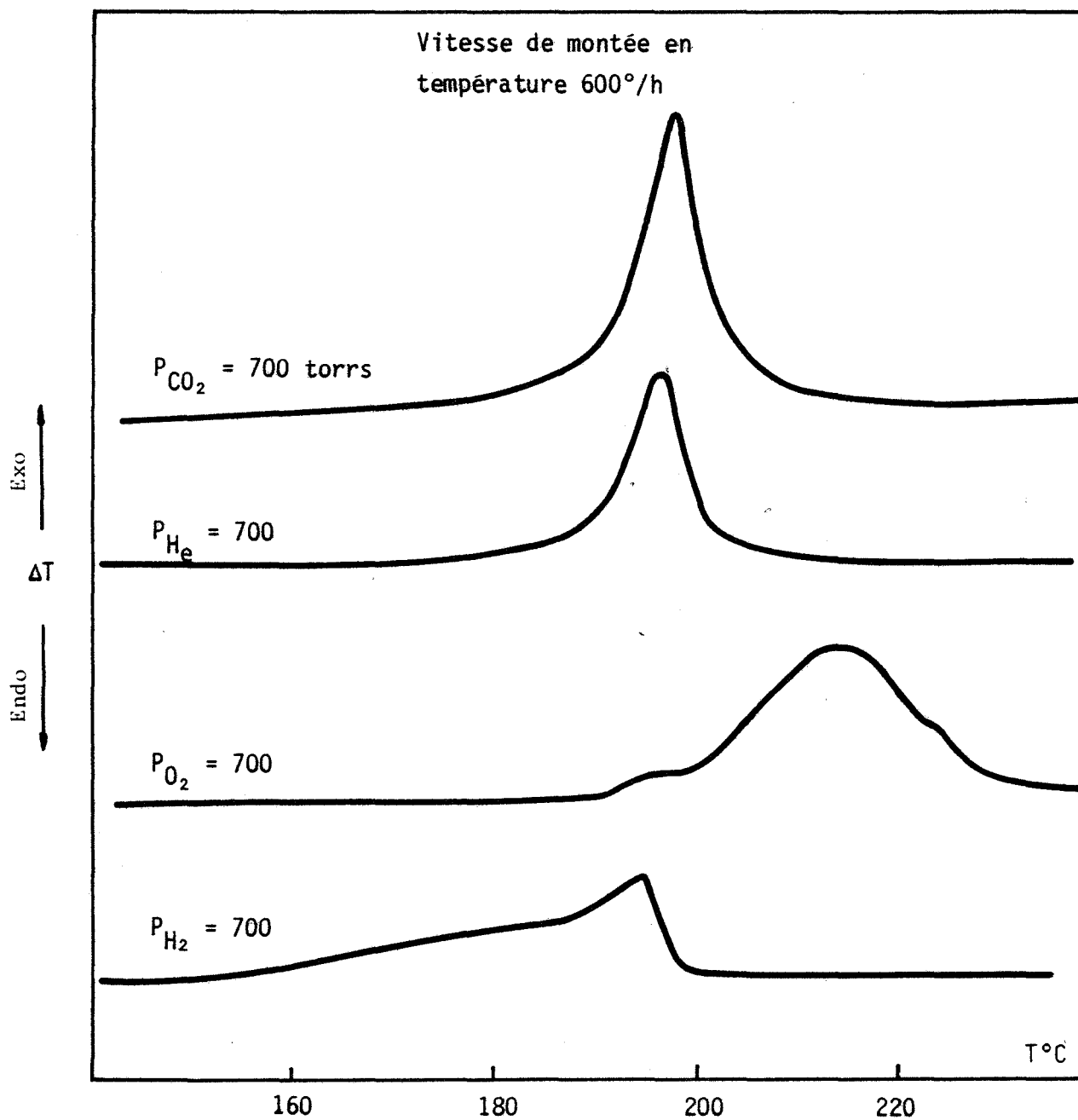


figure II-11

Analyse thermique différentielle de
 $\text{Ag}_2 \text{C}_2 \text{O}_4$
 Influence de l'atmosphère gazeuse
 sur l'effet thermique

la porosité du solide et à la conductivité thermique du gaz qui occupe les pores. Nous avons constaté que le facteur d'étalonnage augmente de façon importante avec la conductivité du gaz (figure II-12).

Les valeurs trouvées pour les facteurs d'étalonnage et les chaleurs de réaction sont consignées dans le tableau suivant

Atmosphère	Conductivité thermique du gaz (II-23)	E(à 100°C)	ΔH kcal/mole CO ₂	$\frac{d(\Delta H)_{exp}}{\Delta H}$
CO ₂	42	1	- 11,7	1 %
O ₂	66	1,08	- 12,3	8 %
H _e	369	1,75	- 11,8	7 %
H ₂	459	1,90	- 11,8	6 %

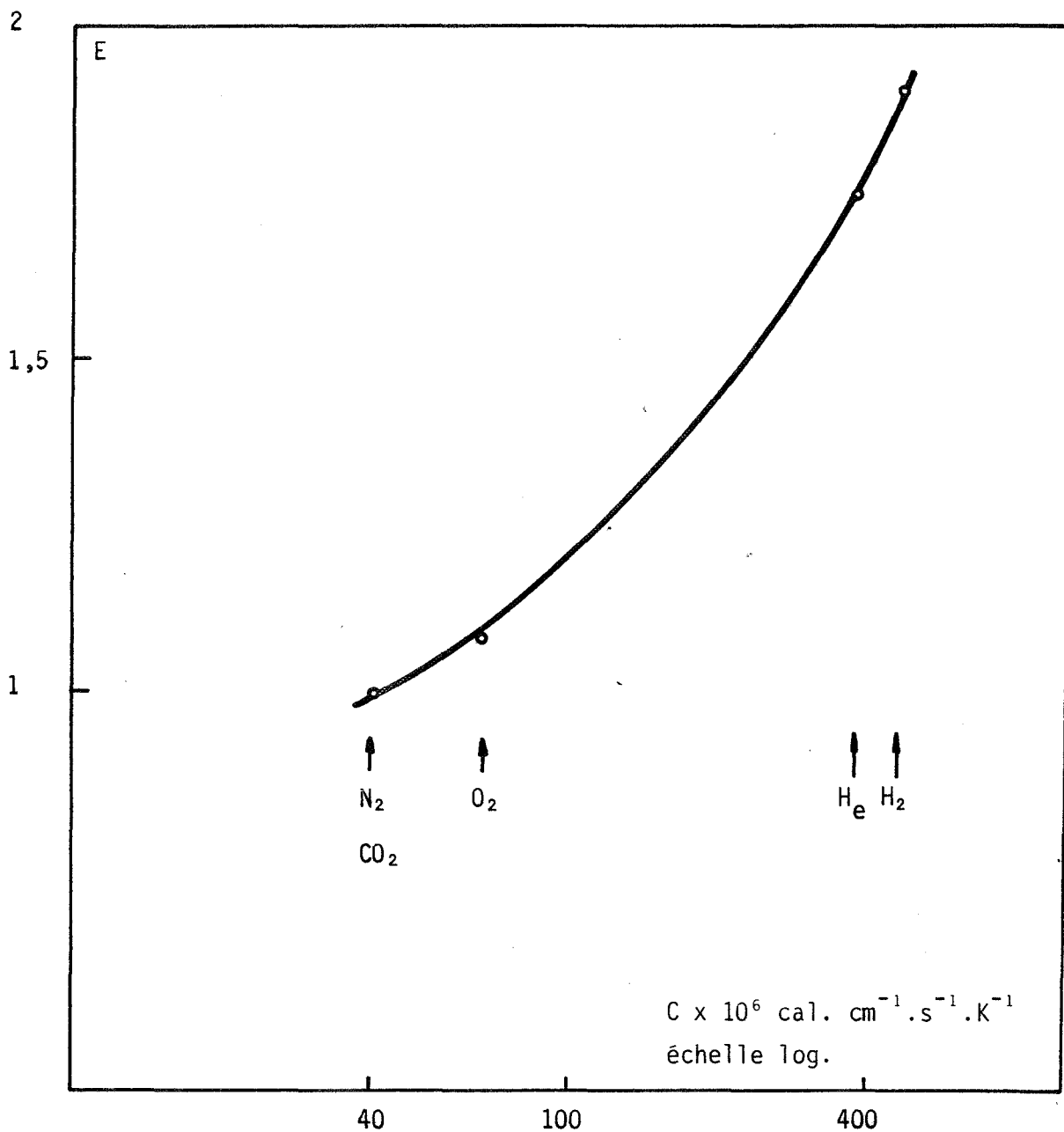
Nous constatons que la chaleur de la réaction est constante quelle que soit l'atmosphère :

$$\Delta H = - 12 \pm 0,3 \text{ kcal/mole CO}_2.$$

MAC DONALD (II-24) a proposé la valeur de - 29,250 kcal. Cette grandeur est vraisemblablement rapportée à deux moles de gaz carbonique.

Nous en concluons que le bilan thermique de la réaction et donc le produit final sont les mêmes quelle que soit l'atmosphère gazeuse. Ce résultat montre que l'oxygène et l'hydrogène sont "thermodynamiquement étrangers" à la réaction. Ils ne peuvent influencer que sur la cinétique (par exemple en modifiant le chemin réactionnel ou la concentration des espèces intermédiaires). Ce sont des gaz étrangers "actifs".

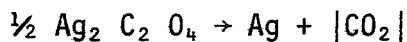
Cette ambiguïté méritait d'être levée car pour un certain nombre d'oxalates métalliques le passage d'une atmosphère réductrice à une atmosphère oxydante change le signe de l'enthalpie de réaction. DOLLIMORE (II-25) en donne un certain nombre d'exemples dont les oxalates de cobalt et nickel. L'oxygène n'est donc pas un gaz étranger pour ces décompositions.



Evolution du facteur d'étalonnage E en A.T.D. avec la conductivité thermique C de l'atmosphère gazeuse

figure II-12

II-5 - DIAGRAMME DE PREDOMINANCE DES PHASES DE LA REACTION



L'exothermicité de la réaction de décomposition de l'oxalate d'argent nous a permis de prévoir que la réaction est irréversible et se situe toujours loin de l'équilibre dans nos conditions expérimentales. Il n'y a donc pas d'espoir de déterminer le diagramme d'équilibre $P_{\text{CO}_2} = f(T)$ sauf peut-être pour des pressions très élevées que nous n'avons pas pu atteindre.

La température de début de décomposition a été mesurée par thermogravimétrie pour différentes pressions de gaz carbonique et pour une programmation lente en température ($7^\circ/\text{h}$). Cette température T_d reste constante quand la pression de CO_2 varie de 700 à 10^{-3} torr :

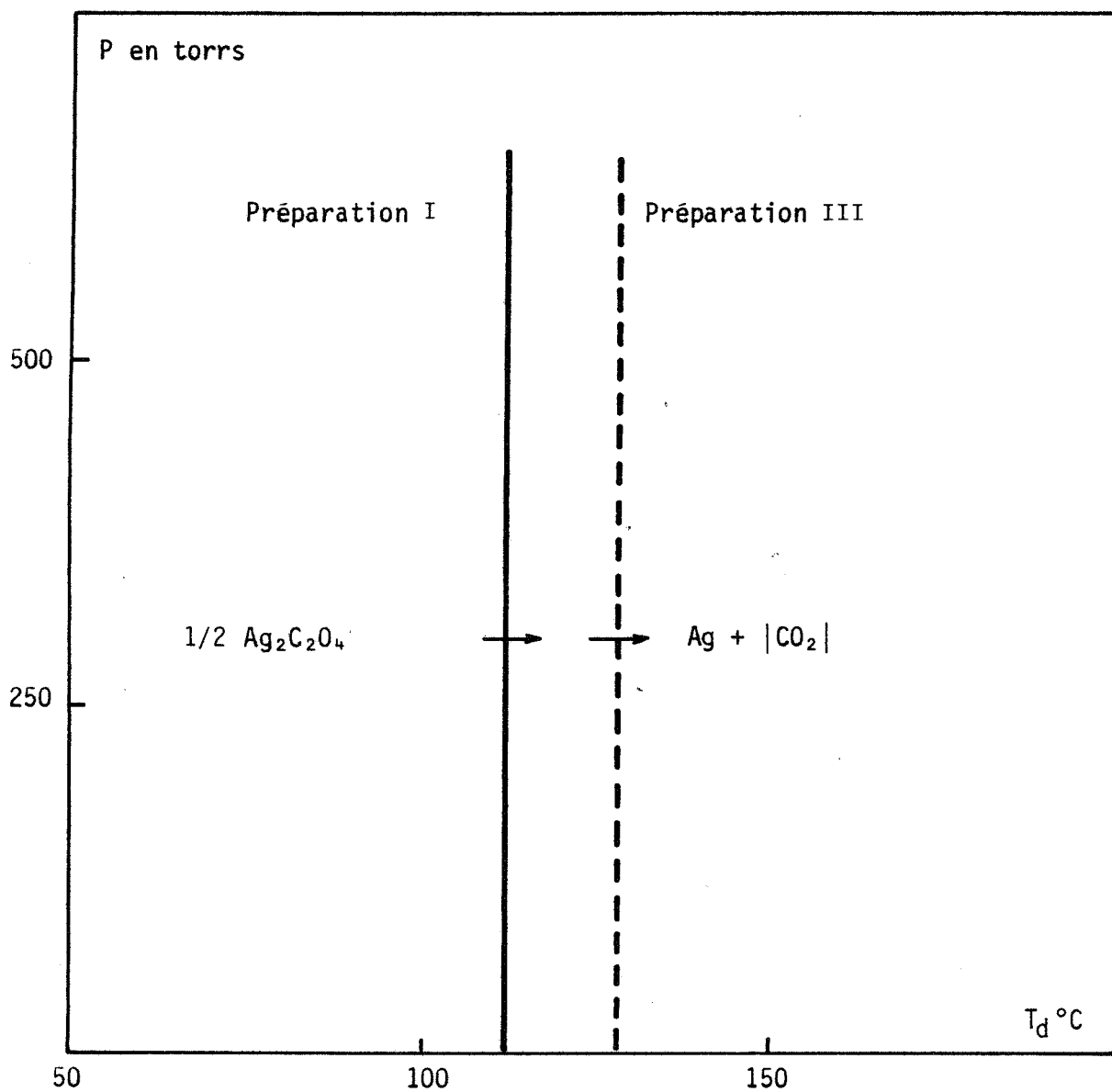
$$T_d = 112^\circ\text{C} \text{ pour le produit (I) "stoechiométrique".}$$

Pour les oxalates d'argent préparés dans d'autres conditions d'autres valeurs sont trouvées, le produit III préparé à partir d'une solution à excès de nitrate d'argent commence à se décomposer vers 128°C . Ce résultat explique les écarts considérables sur la température de réaction mesurée par plusieurs auteurs : de 80° à 140° . Ces écarts ne seraient pas seulement dus à la précision des techniques expérimentales mais surtout aux différences de préparation des échantillons.

L'absence d'influence de la pression de gaz carbonique sur la température de début de réaction confirme donc la prévision que nous avait permis de faire l'étude thermodynamique des réactions de décomposition exothermiques. Le domaine de prédominance des phases (fig. II-13) a une limite purement cinétique qui ne dépend que de la température.

En conclusion : Ce chapitre avait pour but l'étude thermodynamique des deux réactions de décomposition considérées. Le bilan thermique a permis de contrôler la signification du diagramme de prédominance des phases par comparaison de la mesure de l'enthalpie de réaction au calorimètre et de la valeur calculée à partir de la loi de VAN T' HOFF, pour le carbonate d'argent.

Le bilan enthalpique permet aussi de vérifier le caractère "étranger" d'un gaz. La méthode est plus précise que l'analyse des phases gazeuses ou solides. Nous avons pu contrôler ainsi, que la vapeur d'eau



Température de début de décomposition de l'oxalate d'argent en fonction de P_{CO_2} mesurée en thermogravimétrie

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 5^\circ C/h$$

figure II-13

est un gaz étranger pour la décomposition du carbonate d'argent mais pas l'oxygène. L'hydrogène et l'oxygène sont également des gaz étrangers pour la décomposition de l'oxalate d'argent.

Enfin l'analyse des effets thermiques en programmation de température met en évidence des réactions secondaires qui seraient transparentes à d'autres méthodes d'analyse.

Cette étude thermodynamique amorce donc l'étude cinétique des deux réactions et permet d'éliminer certaines interprétations triviales qui pourraient être données de l'influence du gaz sur la vitesse de ces réactions.

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT

Ce chapitre est constitué de résultats expérimentaux qui ont déjà fait l'objet de publications (III-1). Il montre bien la diversité des influences que peuvent avoir des gaz sur la vitesse de décomposition d'un solide. Nous nous contenterons de rappeler les principaux résultats.

III-1 - ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

De nombreuses études fondamentales ont été consacrées à la décomposition du carbonate d'argent. L'expression analytique qui traduit le mieux les courbes d'évolution degré d'avancement λ en fonction du temps t est controversée. Les lois les plus fréquemment citées sont la loi de propagation d'une interface sur des particules sphériques :

$$\sqrt[3]{1-\lambda} = 1-kt \quad (\text{III-2}),$$

et la loi d'EROFEEV (III-3) :

$$\lambda = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III-4 ; III-5}).$$

Ces deux expressions ne correspondent bien aux courbes expérimentales que pour une étendue limitée du degré d'avancement et dans ce domaine les représentations graphiques des deux lois sont très voisines.

SPENCER et TOPLEY (III-2) donnent une expression quantitative de l'influence de la pression P du gaz carbonique sur la vitesse de réaction. Les courbes expérimentales obéissent à la loi homographique :

$$v = \frac{\alpha(P_0 - P)}{1 + \beta P}$$

où P_0 représente la pression d'équilibre à la température de l'expérience. Les auteurs signalent des écarts à cette loi pour les basses pressions de CO_2 et les mesures sont effectuées en présence de vapeur d'eau.

Le rôle de la vapeur d'eau sur la cinétique de décomposition a préoccupé un grand nombre d'auteurs. Certains pensent que la reproductibilité des mesures n'est satisfaisante que si la réaction a lieu dans une atmosphère humide (III-2). La vitesse est alors accrue. BARNES (III-6) constate que l'effet catalytique de la vapeur d'eau ne s'applique que pour une catégorie d'échantillons seulement préparés dans des conditions bien précises.

Il est possible de créer des défauts de type cationique dans le cristal en substituant des cations étrangers Cd^{2+} (III-7 ; III-8) ou Y^{3+} (III-7) aux cations Ag^+ . De la même façon qu'en présence de vapeur d'eau, la réaction de décomposition est alors accélérée.

Ces différentes études expérimentales montrent la complexité de la cinétique de décomposition du carbonate d'argent. Mais il n'existe pas à notre connaissance de théorie quantitative sur le mécanisme intime de la réaction.

III-2 - DECOMPOSITION SOUS PRESSION DE GAZ CARBONIQUE

L'influence de la pression de gaz carbonique et celle de la température ont été mesurées en thermogravimétrie. Nous avons fait appel à la microcalorimétrie sous atmosphère contrôlée pour compléter nos résultats sur le régime cinétique de la réaction.

Analyse des courbes d'évolution

A la température de 169°C et pour des pressions comprises entre 0 et 80 torrs les courbes d'évolution sont affines entre elles (figure III-1). De la même façon sous pression de CO_2 nulle et pour des températures évoluant de 145°C à 193°C l'affinité est encore vérifiée (figure III-2). Nous pouvons donc écrire :

$$t = f(\lambda) \cdot g(P, T)$$

$$\text{ou } v = h(\lambda) \cdot g(P, T)$$

Il suffit donc de considérer une seule de ces courbes pour caractériser le régime cinétique de la réaction, c'est-à-dire la fonction f .

Nous avons constaté qu'aucune expression analytique simple pour f ou f^{-1} ne peut rendre compte des courbes expérimentales à moins d'en restreindre le champ d'application à un intervalle étroit de degré d'avancement. Notre étude a donc porté sur la détermination de la fonction $g(P, T)$.

La figure III-3 compare l'évolution de la vitesse en fonction du temps, obtenue par points en thermogravimétrie et mesurée directement en microcalorimétrie. La comparaison porte donc sur les courbes :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = v(t) \quad \text{et} \quad \frac{d(\Delta H)}{dt} = v'(t).$$

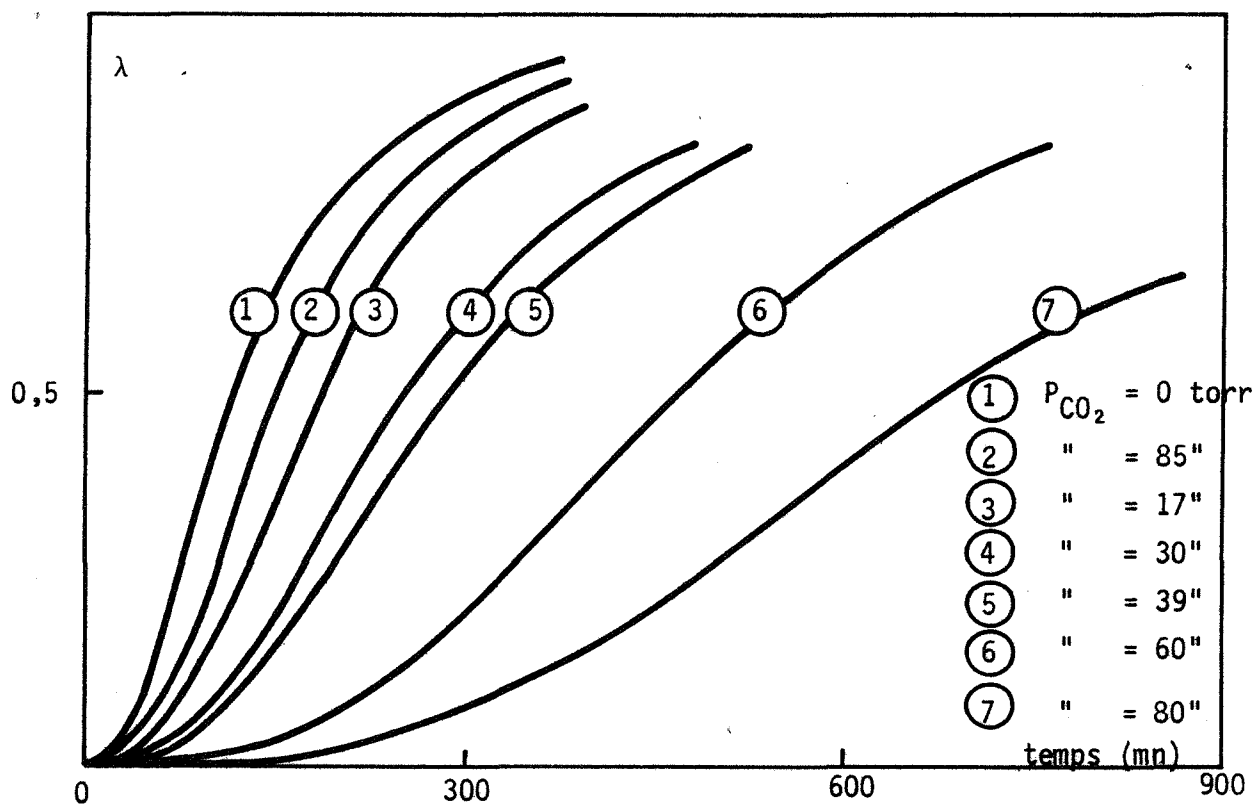


figure III-1

Décomposition du carbonate d'argent
Isothermes 169°C, influence de la pression

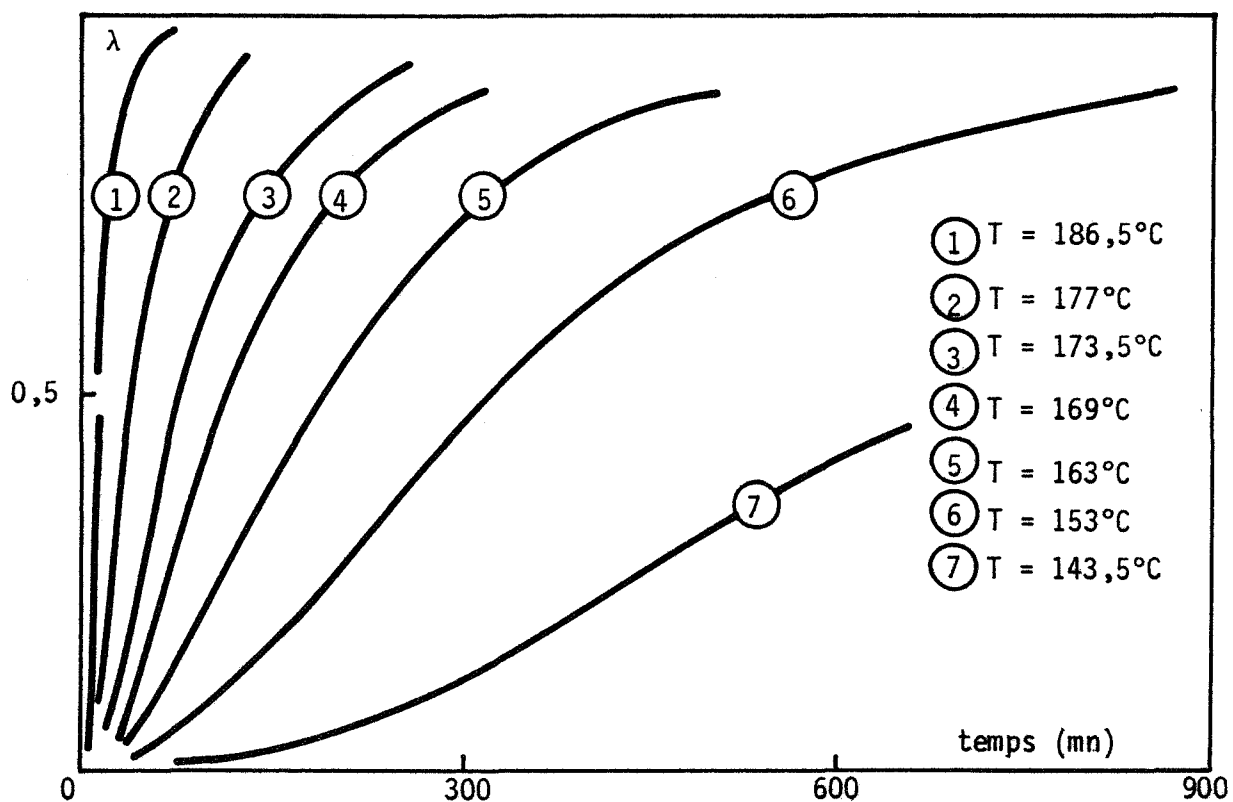


figure III-2

Décomposition du carbonate d'argent
sous vide, influence de la température

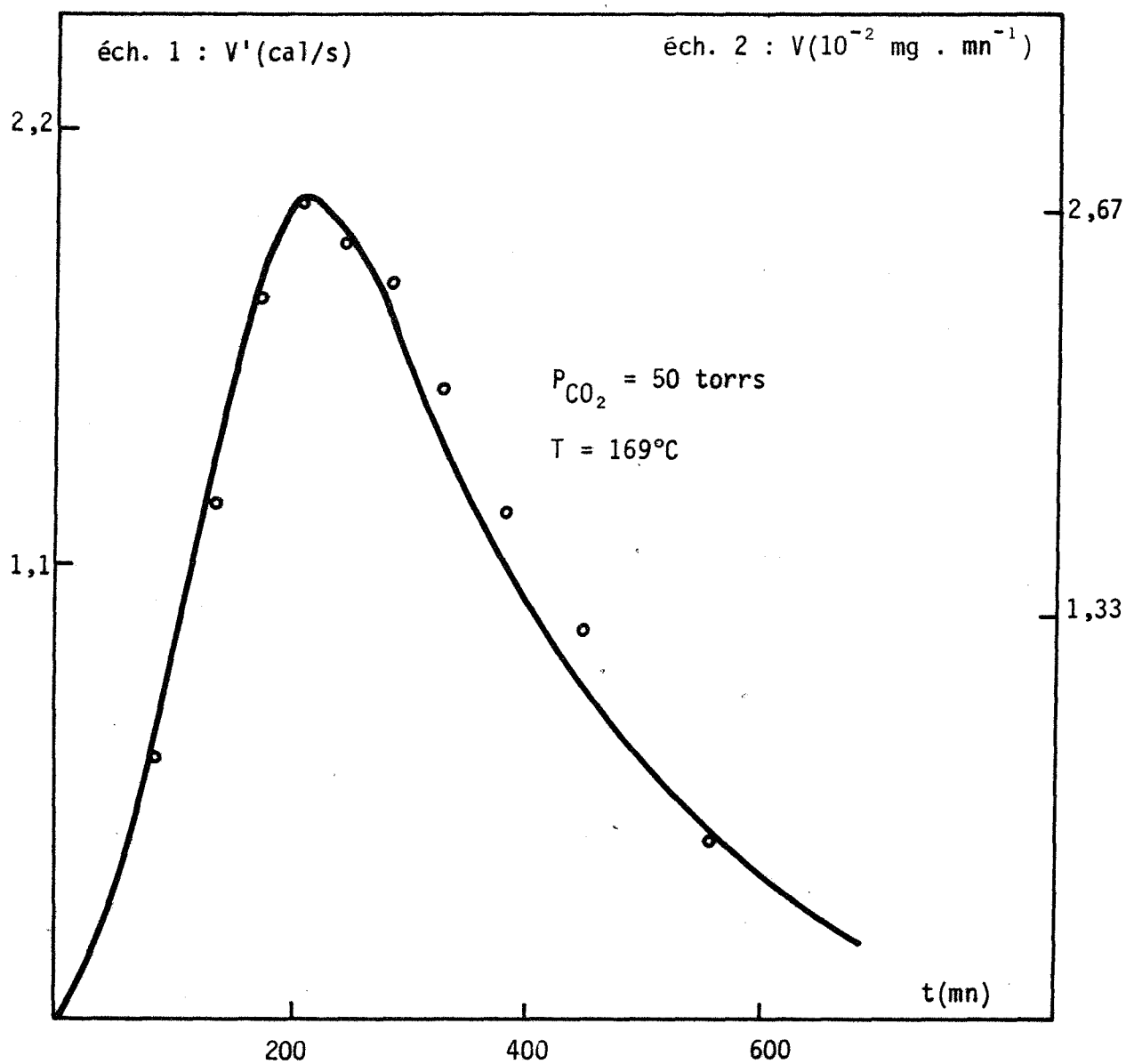


figure III-3

Décomposition du carbonate d'argent

Comparaison des analyses microcalorimétriques et thermogravimétriques

- 1 : — Courbe obtenue en microcalorimétrie v' (t)
- 2 : ● Points expérimentaux obtenus en A.T.G. v (t)

Les mesures sont faites séparément ; nous avons essayé de reproduire des conditions expérimentales aussi voisines que possible ($P_{\text{CO}_2} = 50$ torrs ; $T = 169^\circ\text{C}$). Les ordonnées sont ajustées de façon que les deux vitesses soient égales.

La superposition satisfaisante des deux courbes indique que nous sommes en présence d'un phénomène quasi-stationnaire sans accumulation d'espèces intermédiaires. Dans ce cas la loi vitesse-temps ne dépend pas de la méthode de mesure (III-9).

Influence de la température

Nous avons suivi l'évolution de la vitesse de réaction sous une pression nulle. Cette vitesse croît continuellement avec la température de 145°C à 193°C (figure III-4). Nous avons reporté en coordonnées d'ARRHENIUS les résultats précédents : $\ln v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figure III-5). Les points expérimentaux ne sont pas alignés. Deux hypothèses sont possibles à priori :

- La loi d'ARRHENIUS est suivie et il apparaît deux énergies d'activation autour de la température critique de 174°C .

$$\begin{array}{ll} T < 174^\circ\text{C} & E_a = 24 \text{ kcal/mole} \\ T > 174^\circ\text{C} & E_a = 57 \text{ kcal/mole} \end{array}$$

- La loi d'ARRHENIUS n'est pas suivie en raison de la complexité du mécanisme de la réaction et de la loi vitesse-température.

Dans ce cas la détermination d'une énergie d'activation apparente est illusoire.

Nous montrerons qu'il est possible de choisir entre ces deux hypothèses à partir de l'étude cinétique complète de la réaction.

Influence de la pression de gaz carbonique

Nous avons effectué deux séries de mesures isothermes à 169°C et 193°C pour des pressions comprises respectivement entre 0 et 80 torrs et 0 et 200 torrs. Les courbes vitesse-pression sont reportées sur les figures III-6 et III-7. Les vitesses sont mesurées pour un degré d'avancement de 40 %. Leur comparaison est indépendante de ce degré d'avancement et appelle les commentaires suivants :

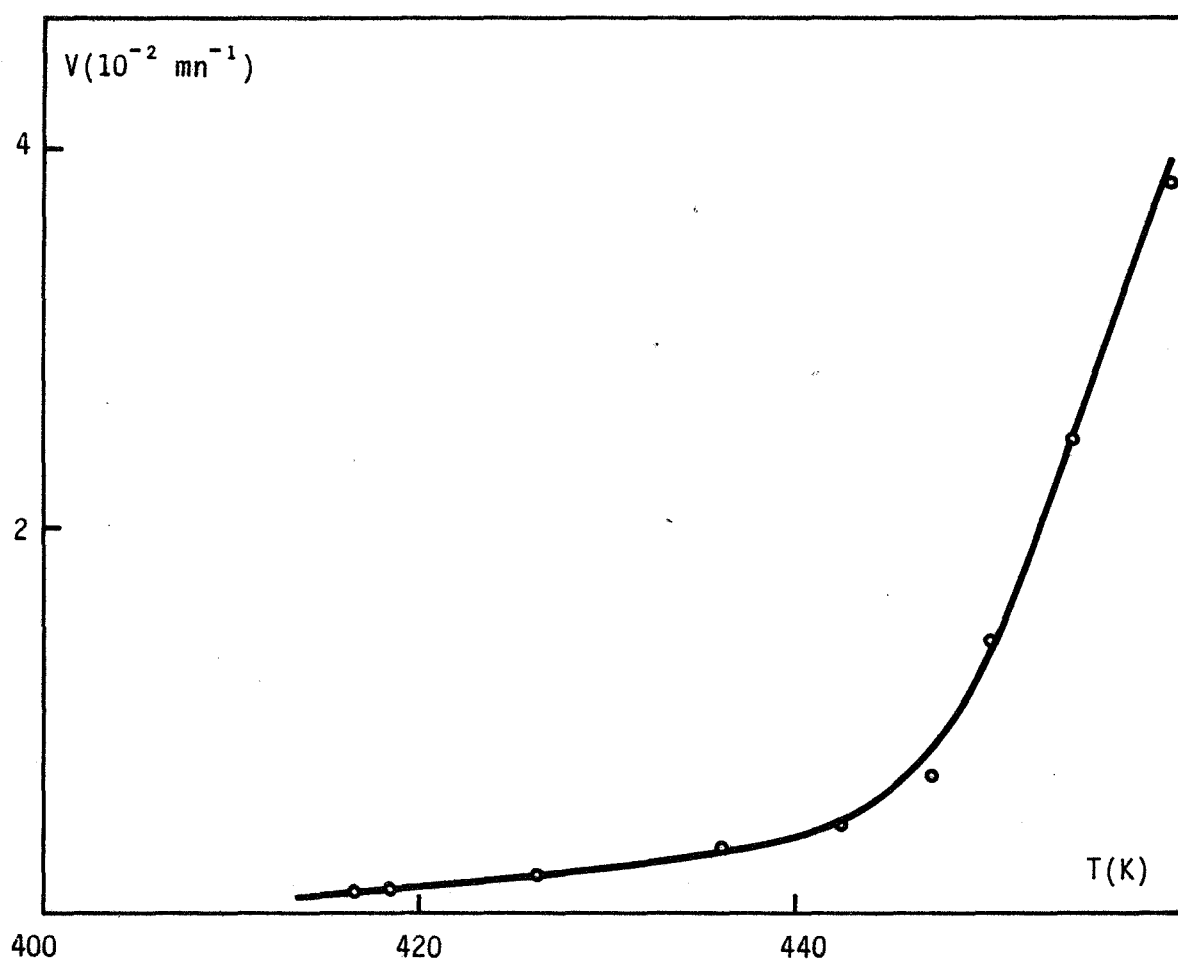


figure III-4

Décomposition du carbonate d'argent
Influence de la température sur
la vitesse de décomposition

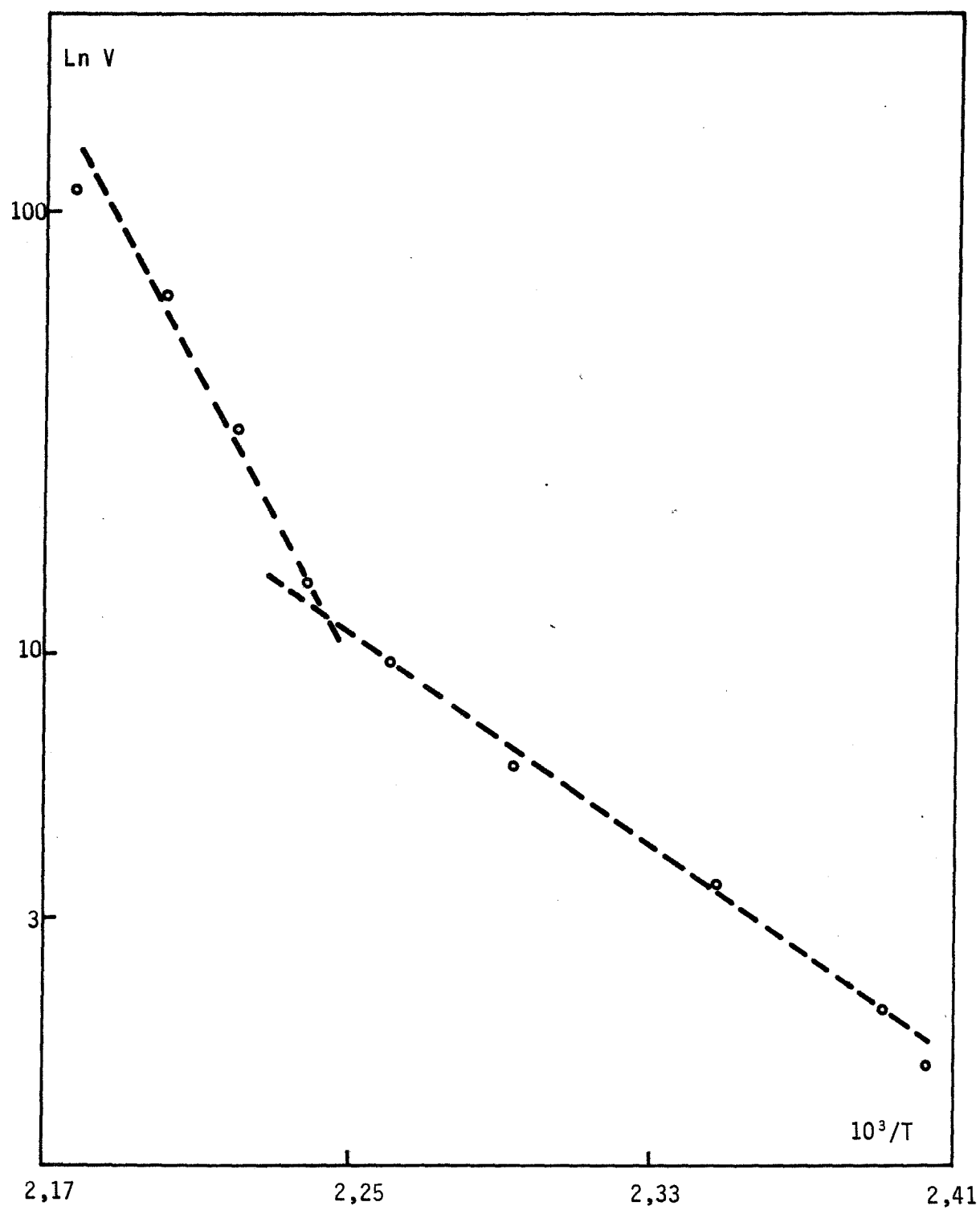


figure III-5

Décomposition du carbonate d'argent
Influence de la température sur
la vitesse en coordonnées d'ARRHENIUS

- à 169°C la vitesse décroît continuellement en fonction de la pression de CO₂.

- à 193°C la décroissance n'est observée que pour des pressions supérieures à 50 torrs. Pour des pressions plus faibles la vitesse est à peu près constante et la reproductibilité des mesures devient mauvaise.

Nos courbes expérimentales vitesse-pression échappent donc à l'expression homographique de SPENCER-TOPLEY

$$v = \frac{\alpha(P_0 - P)}{1 + \beta P}$$

aux températures élevées. Elles sont à rapprocher de certaines courbes vitesse-pression de décomposition d'hydrates qui présentent un maximum de vitesse.

III-3 - DECOMPOSITION EN PRESENCE DU MELANGE GAZ CARBONIQUE-VAPEUR D'EAU

Nous avons vérifié que la vapeur d'eau ne modifie pas le bilan thermique de la réaction.

III-3-1 - Modification du régime cinétique par la vapeur d'eau

La présence de vapeur d'eau dans le réacteur modifie l'allure des courbes d'évolution isobares et isothermes. L'utilisation de la représentation en coordonnées réduites $\lambda = f(t/t_{0,5})$ où $t_{0,5}$ représente le temps de demi-réaction, illustre bien ce phénomène (III-8). On constate que la vitesse de réaction atteint beaucoup plus rapidement sa valeur maximale dans une atmosphère humide.

En conséquence une famille de courbes d'évolution obtenue en présence de vapeur d'eau n'est plus affine avec une famille de courbes obtenue sous pression de gaz carbonique seul. Toute comparaison entre des vitesses de réaction mesurées en présence et en absence de vapeur d'eau est fonction du degré d'avancement choisi pour la mesure et n'est pas significative de l'ensemble des courbes d'évolution.

III-3-2 - Effet catalytique de la vapeur d'eau

Nous avons caractérisé l'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de réaction par l'étude expérimentale des fonctions :

$$v = f(P_{\text{CO}_2}) \quad \text{à} \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = C^{\text{te}}$$

et $v = g(P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{à} \quad P_{\text{CO}_2} = C^{\text{te}}$

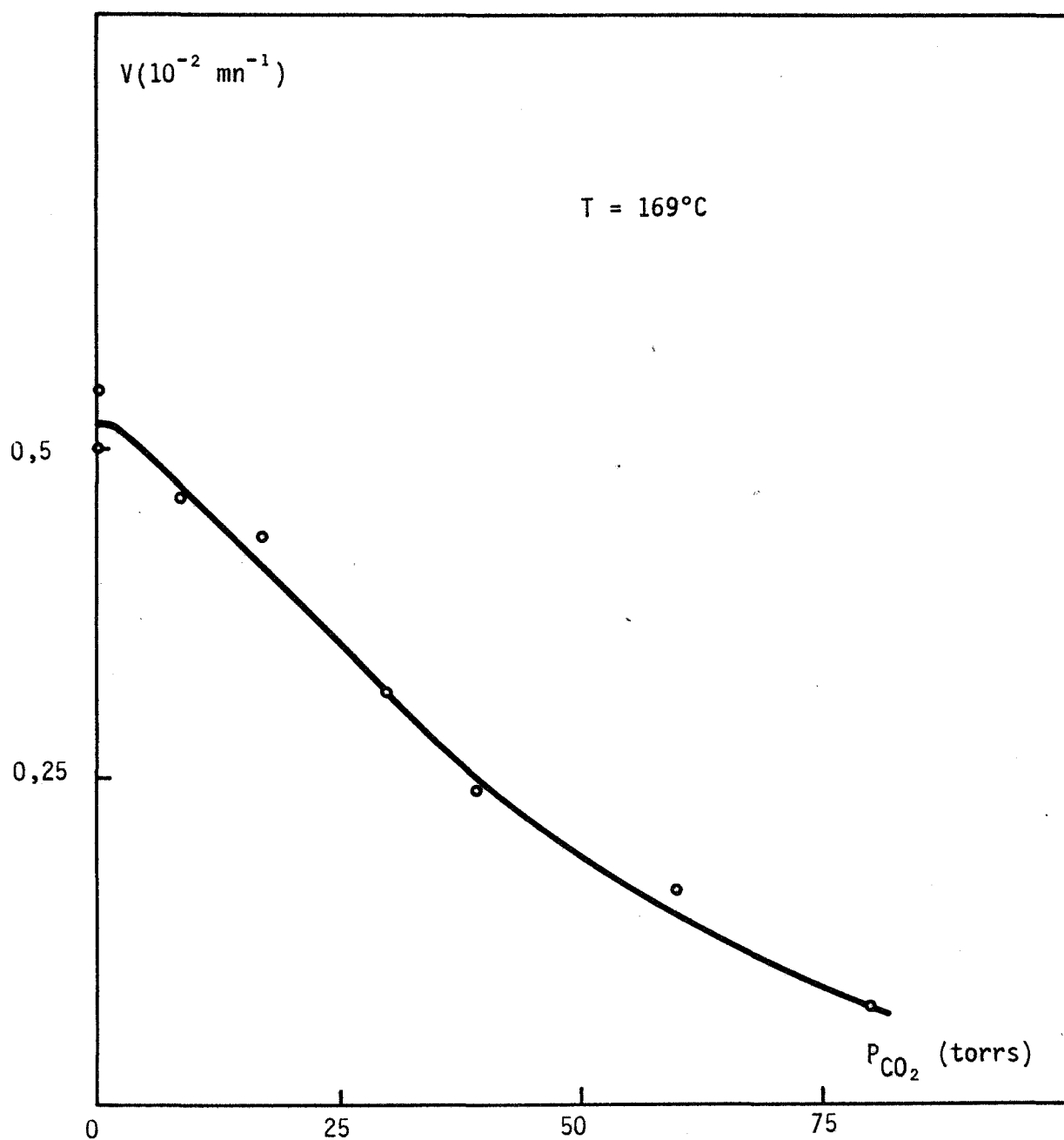


figure III-6

Décomposition du carbonate d'argent
Influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse,
à degré d'avancement constant

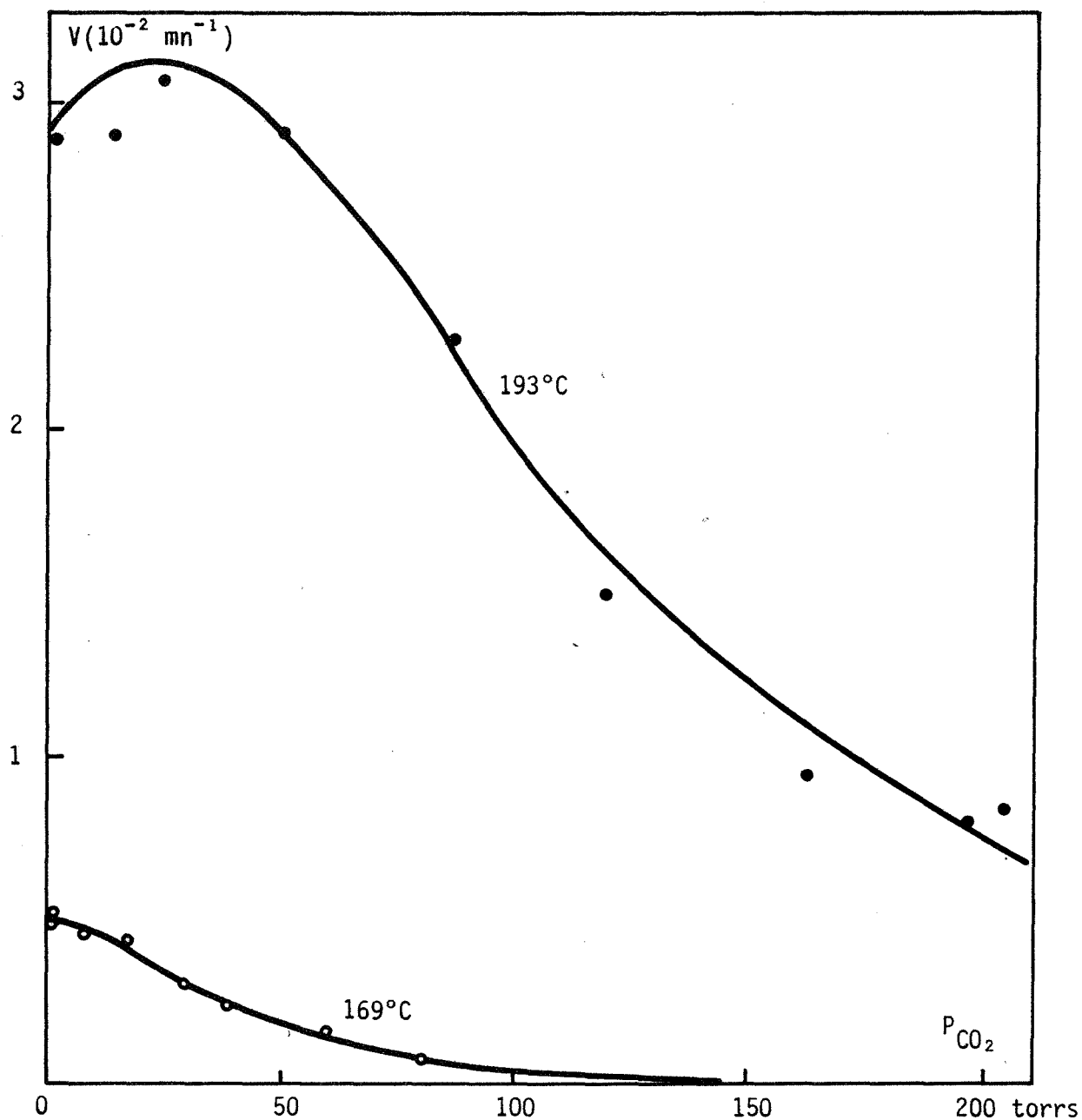
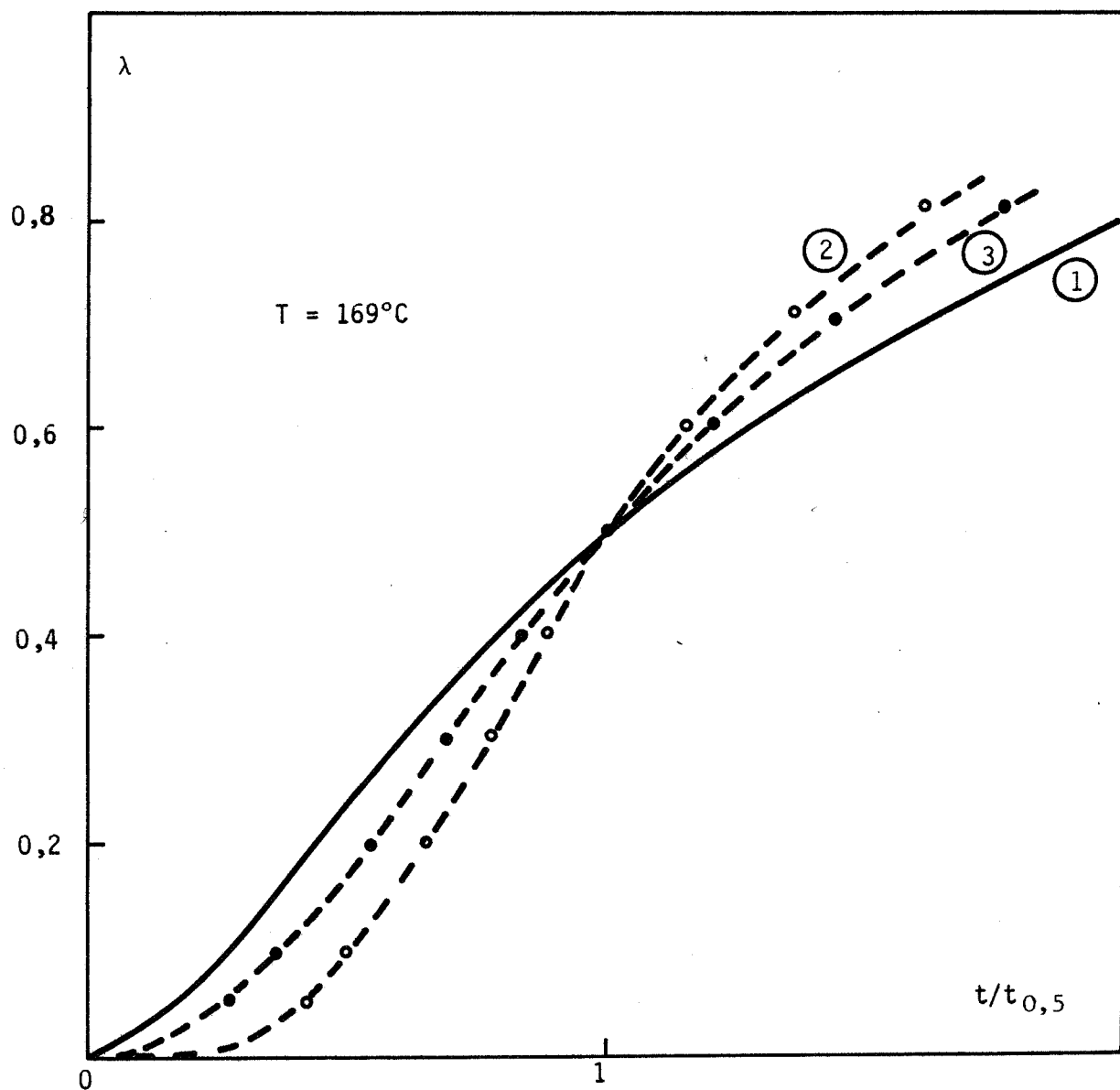


figure III-7

Décomposition du carbonate d'argent
Influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse,
à 169°C et à 193°C



Non affinité des courbes d'évolution due à la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'enceinte

- | | | | |
|-----|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| (1) | $P_{\text{CO}_2} = 0$ | $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9,5 \text{ torrs}$ | $P_{\text{O}_2} = 0$ |
| (2) | $P_{\text{CO}_2} = 80 \text{ torrs}$ | $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ | $P_{\text{O}_2} = 0$ |
| (3) | $P_{\text{CO}_2} = 0$ | $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ | $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ torrs}$ |

figure III-8

a) Evolution de la vitesse en fonction de la pression de gaz carbonique pour une pression de vapeur d'eau donnée.

La figure III-9 rend compte de nos mesures à la température de 169°C et pour une pression de vapeur d'eau de 12,5 torrs.

Aux faibles pressions de CO₂, c'est-à-dire quand la réaction est rapide, la reproductibilité des mesures est peu satisfaisante. Il est possible que l'équilibre thermodynamique soit atteint lentement au niveau de la surface de l'échantillon. La reproductibilité redevient satisfaisante pour des pressions de CO₂ élevées et des vitesses plus lentes.

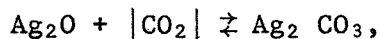
Les courbes vitesse-pression en présence et en absence de vapeur d'eau sont comparées pour un degré d'avancement de 40 %. On peut en faire le commentaire suivant :

- La vitesse est systématiquement accrue par la présence de vapeur d'eau, sauf pour une pression de CO₂ nulle. Le même phénomène est observé si la vitesse est mesurée à d'autres degrés d'avancement ; toutefois l'effet catalytique est d'autant plus prononcé que l'avancement de la réaction est faible.

- La courbe vitesse-pression passe par un maximum flou pour les faibles pressions de CO₂ en présence de vapeur d'eau.

- Pour des fortes pressions la courbe présente un palier alors que dans les mêmes conditions la vitesse ne serait pas mesurable en présence de CO₂ seul.

Pour des pressions encore supérieures on peut observer la réaction inverse :



que nous avons traduite sur le graphique par un brutal changement de signe de la vitesse.

Nous mettrons à profit cette dernière particularité de la courbe vitesse-pression pour la détermination précise des grandeurs thermodynamiques de la réaction.

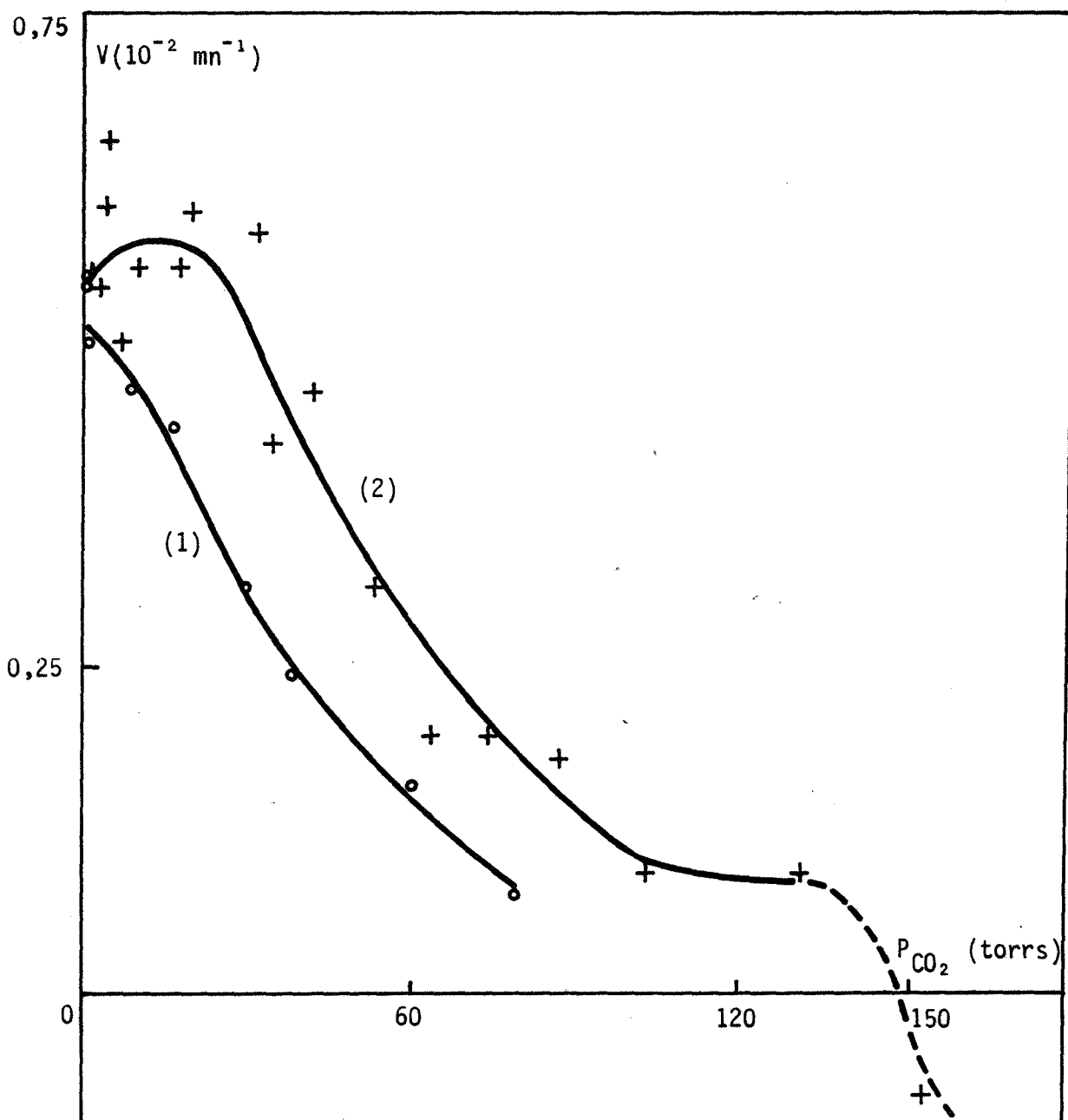


figure III-9

Décomposition du carbonate d'argent.

b) Evolution de la vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une pression de gaz carbonique donnée.

La courbe vitesse-pression de vapeur d'eau à 169°C pour une pression de gaz carbonique de 80 torrs est représentée sur la figure III-10. Nous avons choisi une pression de CO₂ élevée parce que l'effet catalytique est plus marqué et la reproductibilité des mesures meilleure.

Quelle que soit la pression de vapeur d'eau non nulle dans l'enceinte réactionnelle, les courbes d'évolution restent affines entre elles. La pression du gaz étranger P_{H_2O} est donc une variable séparée dans l'expression :

$$t = f(\lambda) \cdot g(P_{CO_2}, P_{H_2O}, T)$$

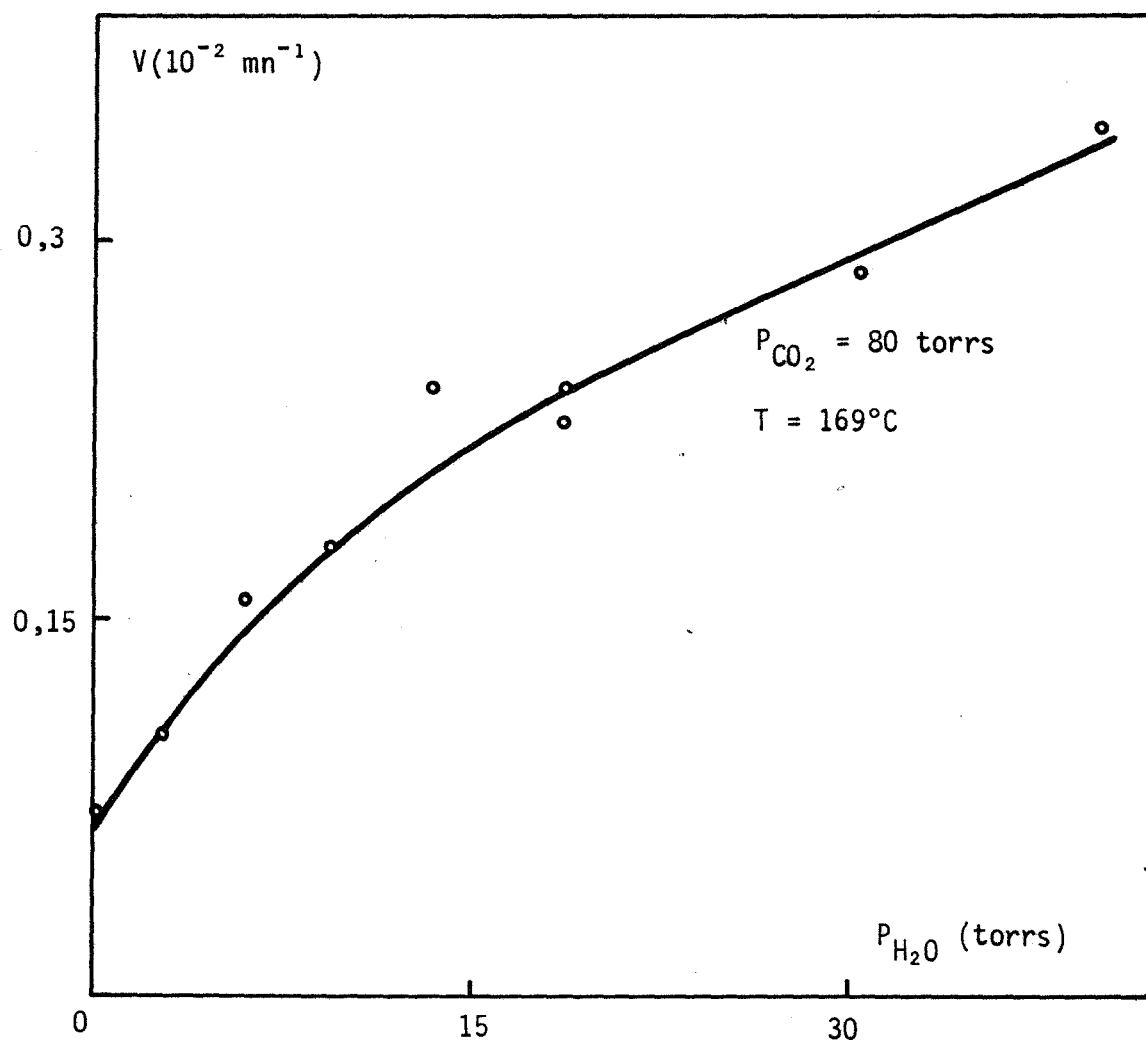
La courbe $v(P_{H_2O})$ à $P_{CO_2} = 80$ torrs présente l'allure classique des courbes cinétiques d'adsorption. Compte tenu des limites imposées par notre appareillage expérimental, nous n'avons pas pu préciser le caractère horizontal ou oblique de l'asymptote à la courbe pour les fortes valeurs de la pression de vapeur d'eau.

Il faut souligner l'importance de l'effet catalytique de la vapeur d'eau : la présence de 40 torrs de vapeur d'eau dans le réacteur multiplie à peu près par cinq la vitesse de la réaction. Nous allons mettre à profit cette influence catalytique pour déterminer avec précision le diagramme d'équilibre et les grandeurs thermodynamiques de la réaction.

III-4 - AFFINEMENT DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE ET DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE LA REACTION

Dans le chapitre II nous avons appliqué la méthode classique des "montées en température" pour déterminer le diagramme de prédominance des phases du carbonate d'argent et de son oxyde. Nous avons montré que cette méthode est entachée d'une incertitude importante.

L'exploitation de l'effet catalytique de la vapeur d'eau permet d'améliorer la méthode (III-9). On peut également construire le diagramme par extrapolation des courbes vitesse-pression.



Décomposition du carbonate d'argent .
Influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de réaction,
en présence de gaz carbonique .

figure III-10

III-4-1 - Détermination du diagramme de prédominance des phases par extrapolation des courbes vitesse-pression

La courbe vitesse de décomposition en fonction de la pression de gaz carbonique est théoriquement sécante avec l'axe des abscisses pour la pression d'équilibre du système à la température considérée.

Par extrapolation de ces courbes il est donc possible de déterminer le diagramme d'équilibre. Il est avantageux de mesurer la vitesse pour un degré d'avancement où la réaction est la plus rapide.

Outre la quantité impressionnante de mesures que nécessite cette méthode, son inconvénient est dû au caractère asymptotique des courbes $v(P_{\text{CO}_2})$ avec l'axe des pressions. Ainsi à 169°C la pression d'équilibre du carbonate d'argent peut être évaluée de la façon suivante :

$$80 < P_i < 160 \text{ torrs.}$$

La précision pourrait être améliorée en utilisant une expression analytique de la courbe vitesse-pression, cette équation étant établie à partir d'un modèle pour le mécanisme de la réaction. La pression d'équilibre serait alors un paramètre ajustable dont on pourrait calculer la valeur à l'aide de l'ordinateur. Mais compte tenu de l'allure de la courbe, l'encadrement de la valeur P_i serait encore trop large.

III-4-2 - Exploitation de l'effet catalytique de la vapeur d'eau pour la détermination du diagramme d'équilibre

Nous proposons une méthode qui exploite l'importance de l'effet catalytique de la vapeur d'eau près des conditions d'équilibre pour les réactions directes et inverses.

Nous opérons de la façon suivante : un échantillon est placé dans la thermobalance en présence du mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, la pression de vapeur d'eau étant la plus élevée possible. Le système est soumis au programme de température indiqué sur la figure III-11. L'alternance réaction directe-réaction inverse est produite au voisinage du degré d'avancement de 50 % qui donne des vitesses élevées.

Il est alors possible d'encadrer la température d'équilibre avec une bonne précision. Par exemple :

$$P_i = 140 \text{ torrs ; } T_i = 169^\circ \pm 1^\circ\text{C}$$

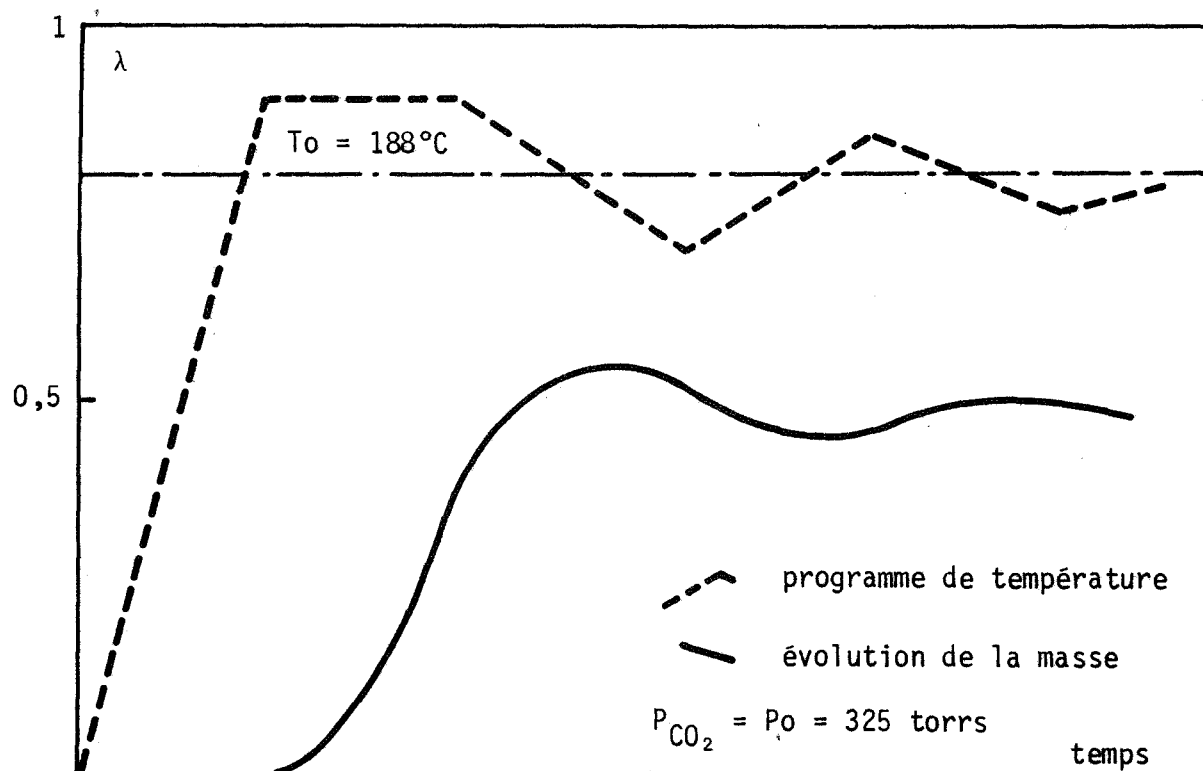


figure III-11

Décomposition du carbonate d'argent

Programme de température pour la détermination
du diagramme d'équilibre en présence de vapeur d'eau

Nous avons calculé que le déplacement de l'équilibre par un gaz étranger est négligeable compte tenu de la valeur des pressions de vapeur d'eau utilisées. Une confirmation expérimentale est donnée par l'expérience suivante : à la pression de 150 torrs on détermine la température d'équilibre d'après la méthode qui vient d'être décrite ; une première mesure a lieu en présence de 3 torrs de vapeur d'eau, une seconde en présence de 40 torrs. Les deux mesures donnent le même résultat mais l'encadrement est plus serré quand on opère sous 40 torrs de vapeur d'eau.

Nous avons reporté sur la figure III-12 les valeurs (P_i , T_i) obtenues par la méthode précédente. Les points expérimentaux se raccordent bien dans ce cas avec les mesures de DRAKE et BENTON (III-10).

Nous constatons que le diagramme établi par la méthode des montées en température est très nettement décalé vers des températures élevées.

Nous pouvons déduire les variations d'enthalpie et d'entropie à partir de ce diagramme qui se présente réellement sous la forme d'un diagramme d'équilibre (figure III-13) :

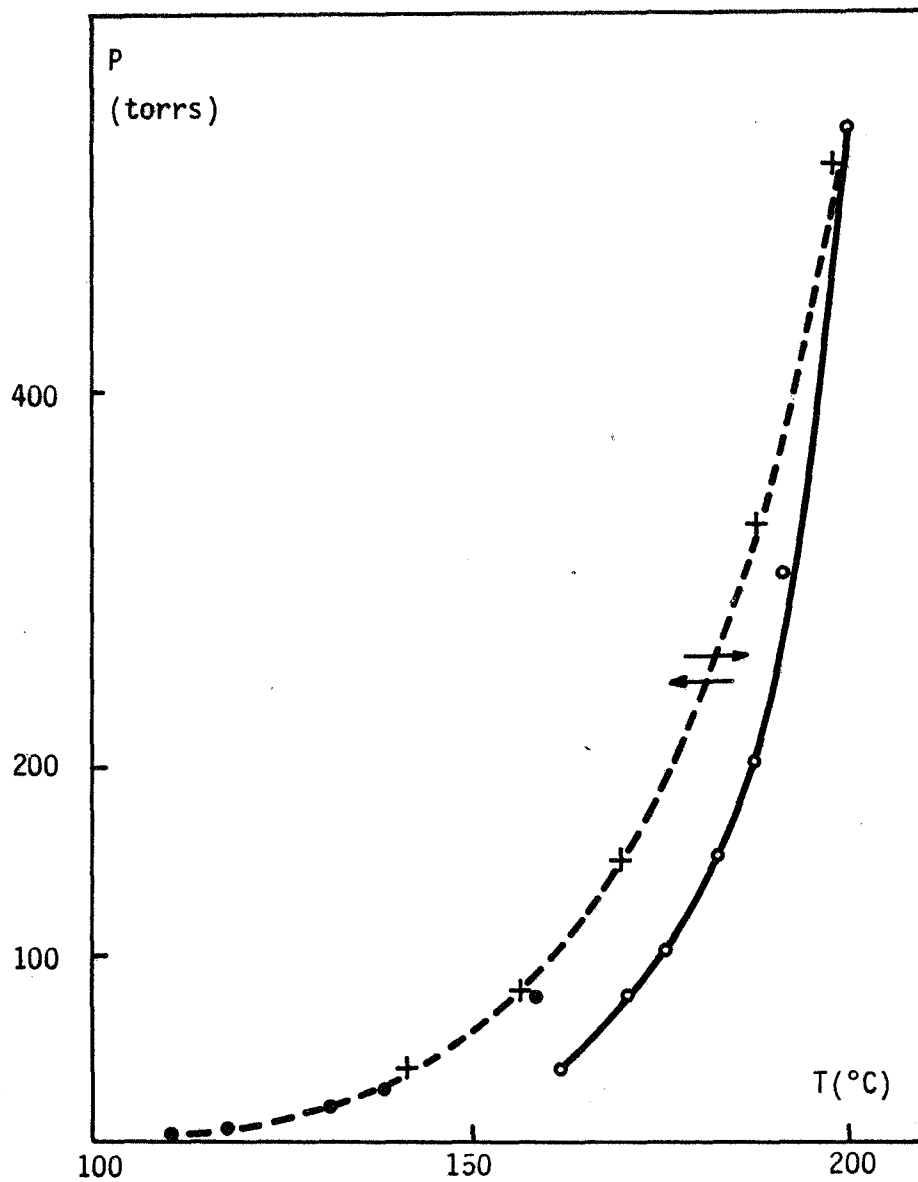


Diagramme d'équilibre $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$

- d'après DRAKE et BENTON
- + nos mesures avec catalyse par H_2O
- o nos mesures en absence de vapeur d'eau

figure III-12

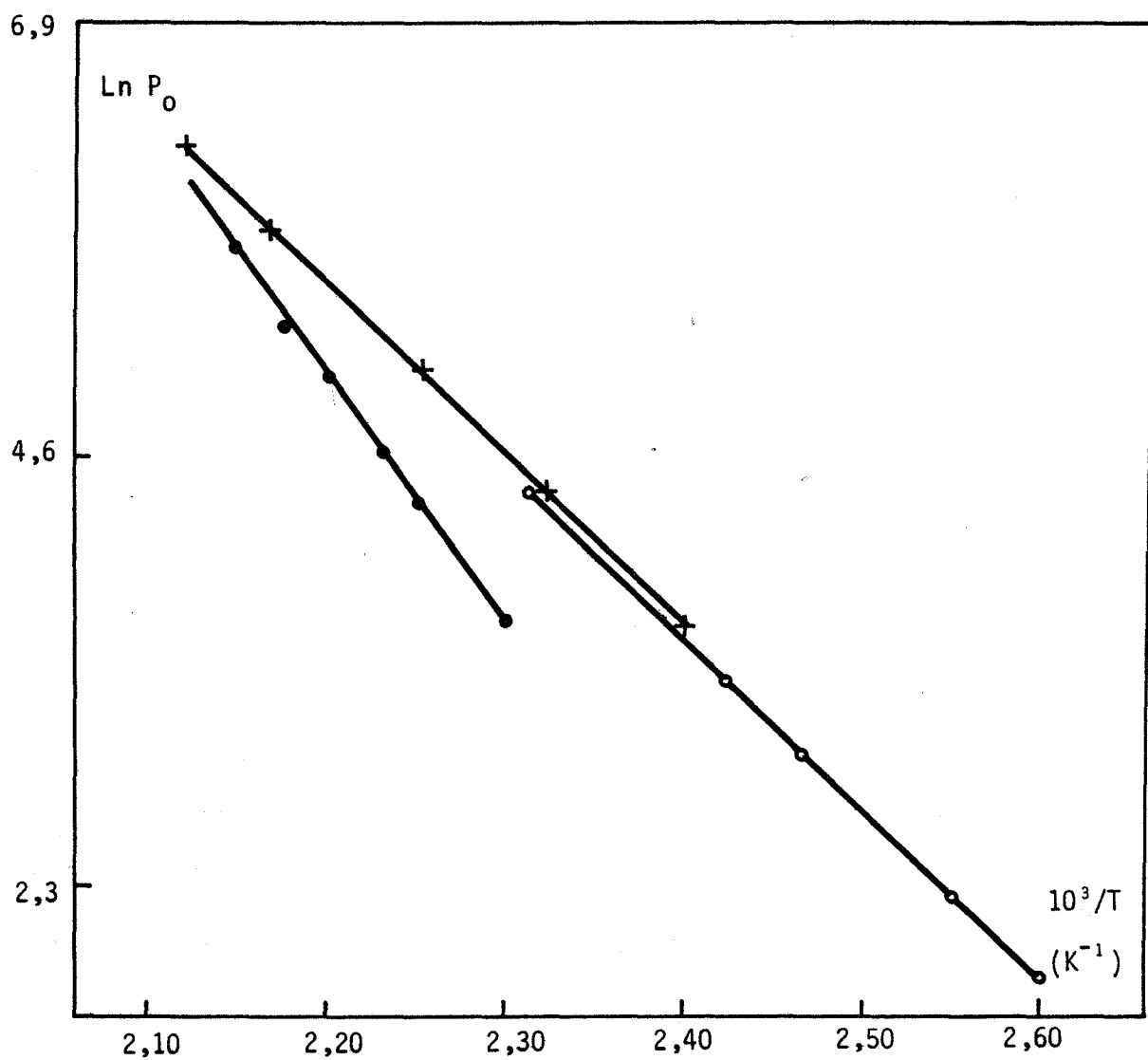


Diagramme d'équilibre du carbonate d'argent

- d'après DRAKE et BENTON
- + nos mesures avec catalyse par H_2O
- nos mesures en absence de vapeur d'eau

figure III-13

$\Delta H = 18,4 \text{ kcal/mole}$ $\Delta S = 38,3 \pm 2,5 \text{ cal/mole} \cdot \text{degré}$
 en très bon accord avec la valeur mesurée par microcalorimétrie :

$$\Delta H = 20 \pm 1 \text{ kcal/mole}$$

et les valeurs données par KUBACHEVSKI

$$\Delta H = 19,4 \pm 2,5 \text{ kcal/mole} \quad \Delta S = 40,0 \pm 0,9 \text{ cal/mole} \cdot \text{degré}$$

Nous avons représenté de façon synoptique dans le tableau III-1 une comparaison entre les principales méthodes dynamiques de détermination du diagramme d'équilibre.

Il est donc possible d'obtenir rapidement et avec précision le diagramme d'équilibre du carbonate d'argent en opérant en présence de vapeur d'eau. La méthode est possible parce que le système évolue dans des conditions où les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse sont élevées, même au voisinage de l'équilibre. En d'autres termes les effets de volume sont importants et simultanés avec les effets superficiels.

Tableau III-1

Comparaison des différentes méthodes de détermination
des grandeurs thermodynamiques
de la réaction de décomposition du carbonate d'argent

Mesure microcalorimétrique : $\Delta H = 20 \pm 1 \text{ kcal/mole}$

Données bibliographiques : $\Delta H = 19,4 \pm 2,5 \text{ kcal/mole}$

$\Delta S = 40,0 \pm 0,9 \text{ cal/degré.mole}$

Nom de la méthode	P_i en torrs	T_i en °C	ΔH en kcal/mole
Montée en température	65	169 ± 3	28
Extrapolation des courbes $v(P_{\text{CO}_2})$	120 ± 40	169	
Donnée de ΔH_{exp} et d'un point du diagramme	160 ± 30	169	20 (référence)
Alternance réactions directe et inverse catalysées par (H_2O)	135	169 ± 1	18,4 $\Delta S = 38,3 \pm 2,5$ cal/degré.mole

Les résultats donnés sans leur précision correspondent à la grandeur (P ou T) initialement fixée par l'utilisation de la méthode considérée. L'erreur qui leur est affectée correspond à la précision des appareils de mesure :

$$\frac{\Delta P}{P} \approx 2 \% \quad ; \quad \Delta T \approx 1^\circ \text{C} .$$

III-5 - DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT DANS UNE ATMOSPHERE D'OXYGENE

III-5-1 - Rôle de l'oxygène sur la décomposition du carbonate d'argent

Nous avons montré dans le chapitre II que l'oxygène modifie légèrement le bilan enthalpique de la décomposition du carbonate d'argent : les deux effets endothermiques qui précèdent la décomposition sont remplacés par un effet exothermique peu intense qui initie la réaction. En toute rigueur l'oxygène n'est donc pas un gaz "étranger".

L'oxygène agit vraisemblablement sur la décomposition partielle (quelques pourcents) de l'oxyde d'argent et sur la stoechiométrie de cet oxyde formé. Si on néglige ces deux effets l'oxygène peut être considéré comme un gaz étranger.

III-5-2 - Régime cinétique de la réaction en présence d'oxygène

Nous avons entrepris une étude systématique à la température de 169°C sous des pressions d'oxygène variant de 0 à 300 torrs et sous pression nulle de gaz carbonique. Les courbes d'évolution constituent une famille de courbes affines entre elles.

Nous en déduisons la séparation des variables P_{O_2} et λ :

$$t = f''(\lambda) \cdot g''(P_{\text{O}_2}, T)$$

et la conservation du régime cinétique dans le domaine de pression considéré.

Ces courbes d'évolution ne sont affines, ni avec les courbes obtenues sous pression de gaz carbonique seul, ni avec celles correspondant au mélange $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. La figure III-10 met en évidence ce phénomène. La pression d'oxygène accélère la vitesse de réaction dans la phase initiale en diminuant la période d'accélération.

Nous avons constaté que la loi de propagation d'un interface

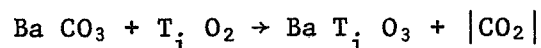
sur des particules sphériques est bien adaptée au cas de la décomposition du carbonate d'argent sous pression d'oxygène. La transformée linéaire de la figure III-14 rend compte de ce résultat pour des degrés d'avancement compris entre 15 et 75 %.

III-5-3 - Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse

Nous avons reporté sur la figure III-15 l'évolution de la vitesse pour un degré d'avancement de 30 % en fonction des variations de la pression d'oxygène et sous une pression nulle de gaz carbonique.

La vitesse décroît avec l'augmentation de la pression jusqu'à 50 torrs. Au-delà elle croît de façon sensiblement linéaire et la reproductibilité des mesures est excellente.

Ce résultat nous est apparu particulièrement surprenant. COURNIL (III-11) au laboratoire a rencontré la même allure de courbe $v(\text{PO}_2)$ pour la réaction



L'oxygène joue un double rôle pour ces réactions : inhibiteur aux basses pressions et catalyseur aux pressions plus élevées.

En conclusion : Pour résumer les résultats cinétiques essentiels de la décomposition du carbonate d'argent nous pouvons remarquer que l'atmosphère influe de la façon suivante sur la vitesse de réaction :

- Pour une atmosphère gazeuse donnée les courbes d'évolution sont affines entre elles. L'affinité n'est pas conservée quand on change la nature du gaz.

L'oxygène et surtout la vapeur d'eau ont tendance à diminuer la période d'induction. En d'autres termes la vitesse maximale est atteinte plus rapidement et pour un plus petit degré d'avancement en présence de ces deux gaz.

- Le gaz carbonique qui est le gaz de la réaction, a l'effet inhibiteur attendu aux basses températures. Quand la réaction est plus rapide l'influence de ce gaz est plus complexe.

- La vapeur d'eau se comporte comme un catalyseur au sens strict. L'oxygène peut aussi accélérer la réaction dans un certain

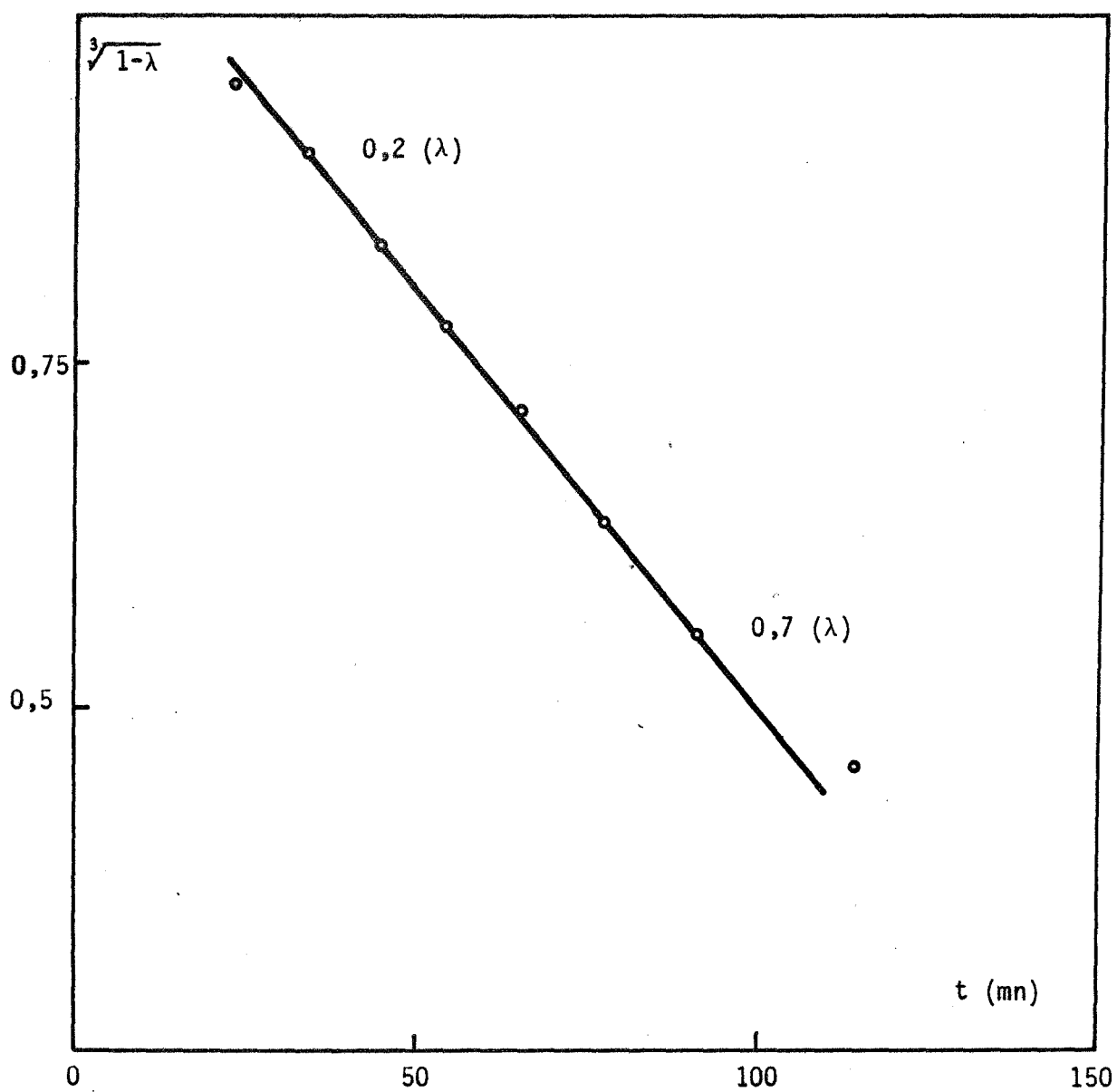


figure III-14

Décomposition du carbonate d'argent sous pression d'oxygène
Transformée linéaire de la loi de propagation des interfaces sphériques

domaine de pression, mais elle modifie un peu le bilan thermique.

Nous avons mis à profit avec succès l'influence catalytique de la vapeur d'eau pour préciser le diagramme d'équilibre du système $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_2\text{O}$ et les grandeurs thermodynamiques de la réaction. La méthode peut être généralisée à d'autres systèmes pour lesquels il existe un gaz catalyseur des réactions directes et inverses.

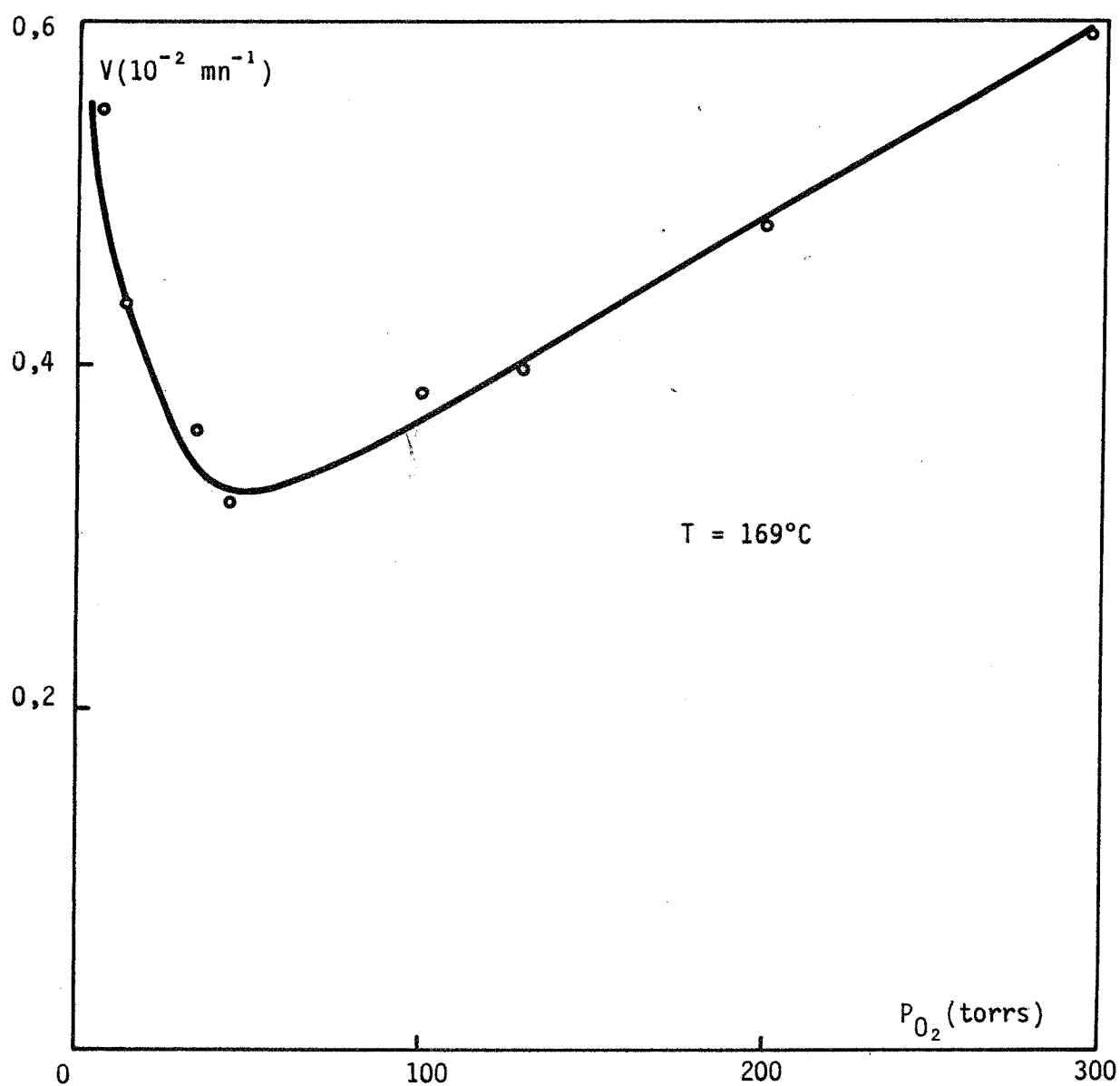


figure III-15

Influence de la pression d'oxygène
sur la vitesse de décomposition du carbonate d'argent

Chapitre IV

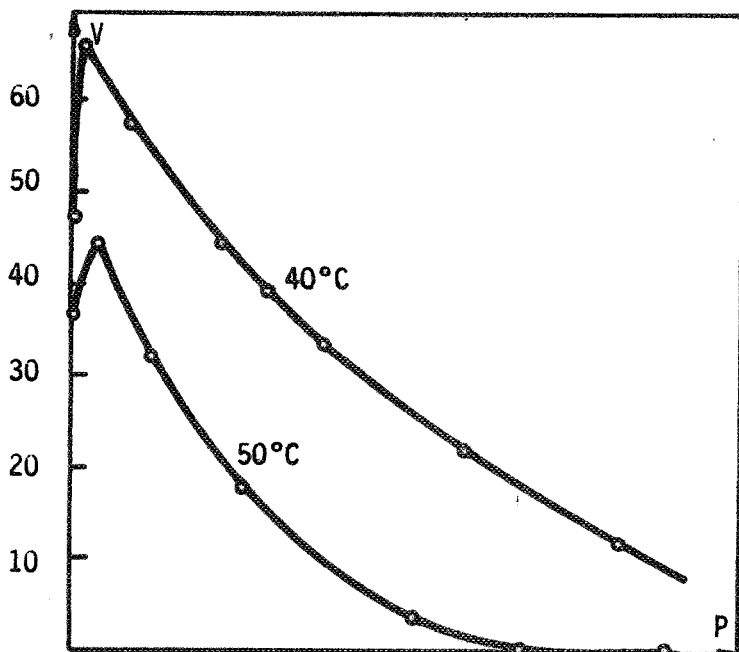
PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL POUR LA DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT

IV-1 - FIABILITE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

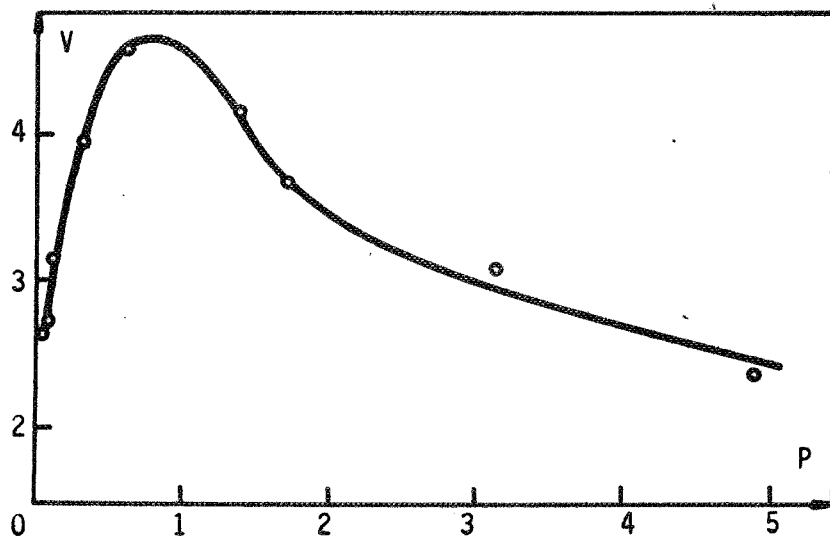
L'étude expérimentale précédente a pour but de progresser dans la détermination des processus chimiques mis en jeu au cours de la réaction de décomposition du carbonate d'argent. Avant de proposer une interprétation du mécanisme de la réaction, nous devons nous assurer que les conditions expérimentales de température et de pression affichées pour chaque mesure sont bien celles qui interviennent réellement au niveau de l'interface réactionnel et qu'elles restent stables au cours de la réaction.

LALLEMANT (réf. IV-1) et BERTRAND (réf. IV-2) ont montré dans leurs thèses que des influences "anormales" de la pression sur la vitesse de certaines réactions pouvaient s'interpréter par une mauvaise stabilité des conditions expérimentales, en particulier de la température. Par exemple l'effet SMITH-TOPLEY (réf. IV-3) observé sur la décomposition d'un certain nombre d'hydrates et qui se traduit par l'existence de un ou deux extrema sur la courbe vitesse-pression de vapeur d'eau (figure IV-1) peut être interprété comme un abaissement de la température à l'interface réactionnel dans le domaine des basses pressions. LALLEMANT et BERTRAND pensent donc que suivant les conditions expérimentales et les caractéristiques du réacteur, l'influence des processus chimiques peut être complètement masquée par des conditions défectueuses du transfert de la chaleur ou de la matière. De ce point de vue les réacteurs "statiques" sont particulièrement défavorables.

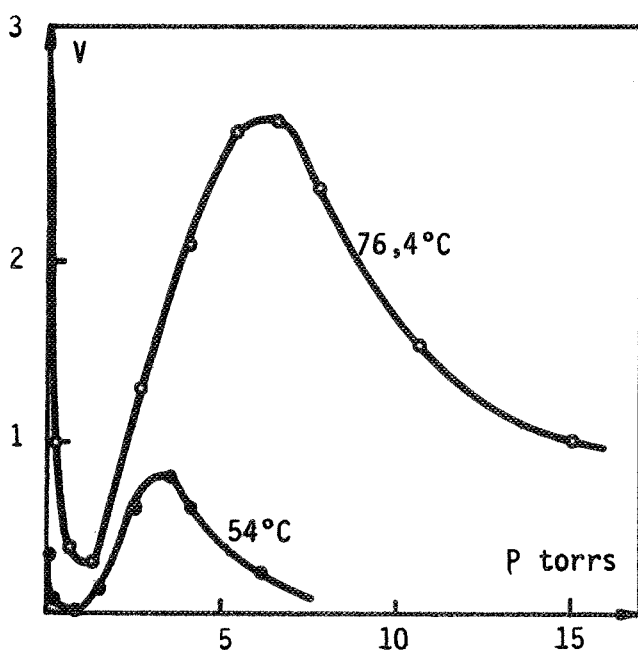
Nous allons montrer que les transferts n'ont pas un rôle prépondérant sur la vitesse mesurée de la décomposition du carbonate d'argent tant que cette vitesse n'est pas trop élevée, c'est-à-dire dans les conditions opératoires de l'isotherme "basse température". Il n'est généralement pas possible de faire des calculs très rigoureux sur les échanges de matière et de chaleur du fait de la géométrie des milieux où se passe l'échange. En première approximation on peut calculer l'ordre de grandeur des gradients de température et de pression en définissant des modèles simplifiés pour la zone de réaction. Ces ordres de grandeur suffisent généralement pour déterminer l'importance relative des paramètres physiques et chimiques sur la vitesse de réaction.



Courbe $v(P)$ relative à la
déshydratation du chlorure de
cobalt
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}_g$



Courbe $v(P)$ relative à la
déshydratation du styphnate
de plomb monohydraté à 120°C



Courbe $v(P)$ relative à la décomposition
du sulfate de cuivre trihydraté

figure IV-1

Un calcul rigoureux doit d'autre part tenir compte du couplage existant entre les flux de matière et de chaleur et les deux forces qui en sont l'origine. Les auteurs précités (IV-1 ; IV-2) ont reproduit rigoureusement ce calcul de la thermodynamique irréversible. Nous n'avons pas tenu compte de ces termes de couplage.

IV-1-1 - Etude de la stabilité de la température à l'interface réactionnel

La décomposition du carbonate d'argent est endothermique. Si le flux des calories fournies par le réacteur comparé à la vitesse de réaction est trop faible, on peut s'attendre à une diminution de la température à l'interface réactionnel T_I par rapport à la valeur affichée et contrôlée au voisinage de l'échantillon T_E dans le réacteur (figure IV-2). On peut qualifier de "sous-température" l'écart $T_I - T_E$ ainsi créé par analogie avec le phénomène de sur-température observé pour l'oxydation des métaux par exemple.

Dans le cas d'une décomposition exothermique c'est le phénomène inverse de surtempérature que nous devons envisager (cf. chapitre V et figure 4-2).

L'échange thermique entre l'interface réactionnel et les parois du tube du réacteur peut se faire par conduction, convection et rayonnement. Si $\Delta T = T_I - T_E$ désigne la sous-température, et si $\frac{\Delta T}{T_E}$ n'est pas trop important, la relation suivante est vérifiée :

$$\Delta\phi = - \Delta T \left(\frac{1}{R_{\text{cond}}} + \frac{1}{R_{\text{conv}}} + \frac{1}{R_{\text{Ray}}} \right)$$

où $\Delta\phi$ est le flux de chaleur issu des parois

R_{cond} est la résistance thermique à la conduction,
 R_{conv} " " " " à la convection,
 R_{Ray} " " " " au rayonnement.

Aux basses températures employées ($T_E < 193^\circ\text{C}$), l'échange thermique par rayonnement est négligeable car il ne représente que quelques pourcents de l'échange thermique global. Donc :

$$\Delta\phi = - \Delta T \left(\frac{1}{R_{\text{cond}}} + \frac{1}{R_{\text{conv}}} \right)$$

La figure IV-2 représente le schéma dilaté des milieux où se propage le flux de chaleur. L'échange thermique par conduction a lieu au travers de l'oxyde d'argent formé, puis au travers de l'enveloppe gazeuse.

Des mesures récentes (IV-4) tendraient à prouver qu'il existe un gradient thermique important à travers le produit de la décomposition, dans notre cas Ag_2O . De toute façon la conductivité thermique de l'oxyde est indépendante de la pression. Nous nous préoccupons donc uniquement de la résistance à la conduction thermique imposée par la phase gazeuse qui dépend de la pression.

La théorie classique des gaz parfaits (IV-5) démontre que la conductivité thermique d'un gaz mono ou polyatomique est indépendante de sa pression tant que ce gaz conserve le comportement d'un gaz parfait. C'est précisément dans le domaine des basses pressions que le gaz est le plus proche du modèle du gaz parfait. On devrait donc avoir la relation :

$$\frac{1}{R_{\text{cond}}} = k \lambda_g \text{ indépendant de } P, \text{ où } \lambda_g$$

est la conductivité thermique du gaz. Toutefois DELMON (IV-6) affirme que cette loi n'est plus valable pour des pressions inférieures à 1 torr, et les travaux de MISSENARD (IV-7) semblent confirmer que la conductivité thermique des gaz chute brutalement dans le domaine des basses pressions.

De toutes façons nous avons l'assurance que l'échange thermique par convection est fortement fonction de la pression. La forme particulière de notre réacteur ne permet pas de faire un calcul précis, mais en première approximation on peut admettre la relation :

$$R_{\text{conv}} = \frac{K'}{P^{1/n}} \quad \text{où } n \text{ est voisin de } 4 \quad (\text{réf. IV-8})$$

La chute de l'échange thermique par convection est donc particulièrement sensible dans le domaine des basses pressions. En combinant les expressions précédentes de R_{cond} et R_{conv} on retrouve l'influence de la pression prévue par LALLEMANT.

La loi d'évolution de la sous-température peut donc se mettre sous la forme :

$$\Delta T = - \Delta \phi \left(\frac{R_{\text{cond}} \cdot R_{\text{conv}}}{R_{\text{cond}} + R_{\text{conv}}} \right) = - \frac{k'}{P^{1/n} + k k' \lambda_g} \Delta \phi$$

Le flux thermique $\Delta \phi$ est proportionnel à la vitesse de la réaction :

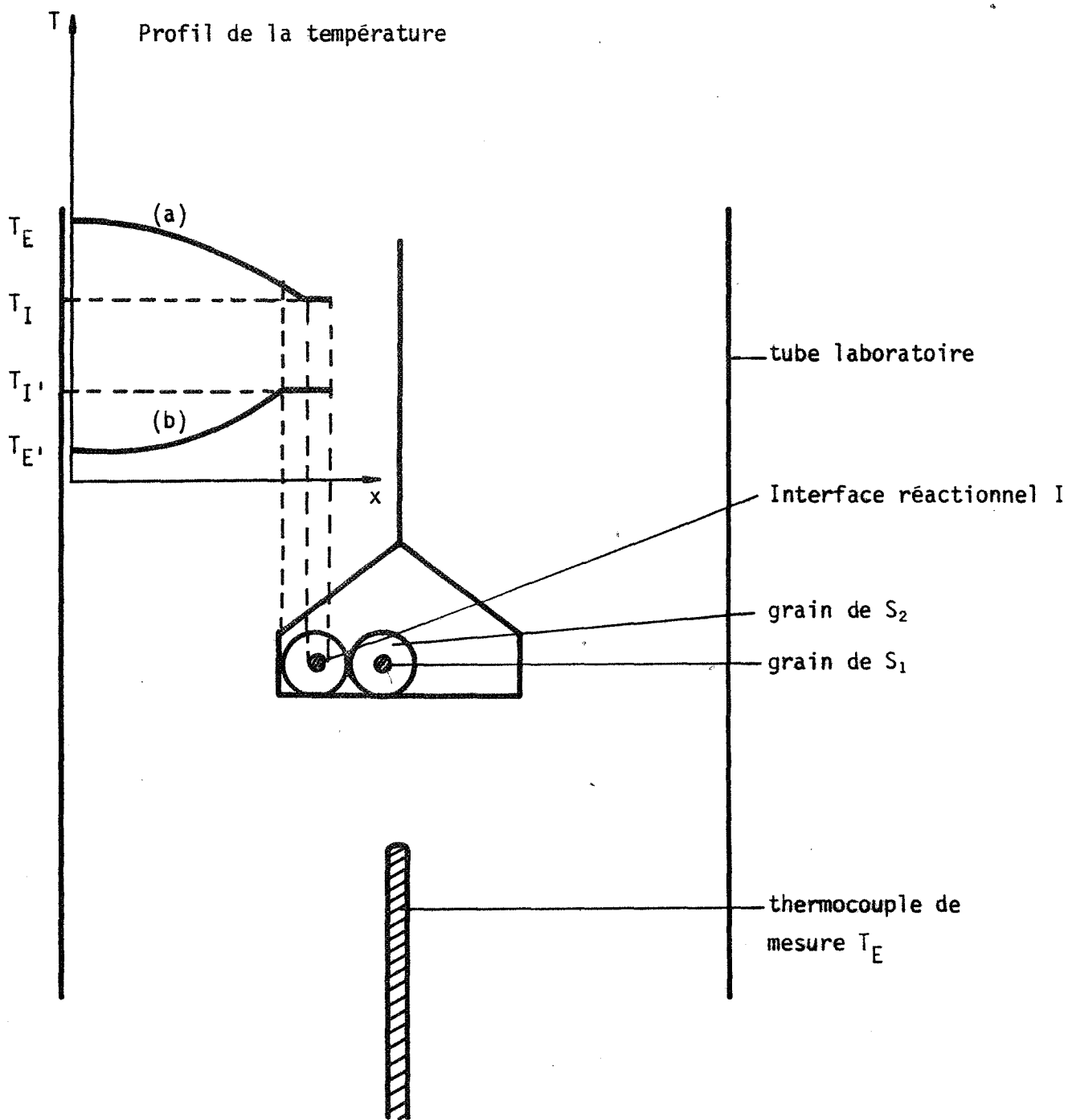


figure IV-2

Schéma du réacteur et du profil de la température

- a) Réaction endothermique (ex : décomposition de Ag_2CO_3)
- b) Réaction exothermique (ex : décomposition de $Ag_2C_2O_4$)

$$\Delta\phi = \frac{\Delta H}{S} \cdot \frac{dn}{dt} \rightarrow \Delta T = - \frac{\Delta H}{S} \frac{dn}{dt} \frac{k'}{P^{1/4}n + kk' \lambda_g} ; \frac{dn}{dt} \text{ est fonction de } P$$

On peut s'attendre à avoir une sous température importante

- pour des vitesses de réaction élevées ; pour la décomposition du carbonate cet effet devrait donc être préférentiellement marqué pour l'isotherme 193°C aux basses pressions.

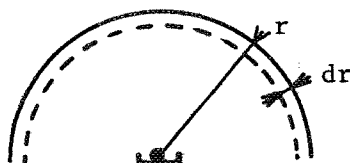
- pour des gaz mauvais conducteurs de la chaleur.

- pour des pressions faibles.

La vitesse de réaction $\frac{dn}{dt}$ étant elle-même une fonction de la pression P_{CO_2} , la sous-température sera toujours une fonction de la pression, même si l'échange thermique par conduction est prépondérant ($kk' \lambda_g \gg P^{1/4}n$).

On peut montrer que dans les conditions opératoires de l'isotherme 193°C, l'échange thermique par conduction seule conduit à une sous-température de l'ordre de quelques degrés.

Pour simplifier le problème on assimile le réacteur et l'échantillon à un ensemble doué de la symétrie sphérique :



$$d(\Delta T_{\text{cond}}) = - R_{\text{cond}} \cdot d\phi$$

$$R_{\text{cond}} = \frac{r}{\lambda_g} \approx C^{\text{te}} \text{ entre } r \text{ et } r + dr$$

$$d\phi = 2d \left(\frac{\Delta H}{S} \cdot \frac{dn}{dt} \right) = \frac{dn}{dt} \Delta H \frac{dr}{\pi r^3}$$

$$\Delta T_{\text{cond}} = - \int_{\epsilon}^R \frac{dn}{dt} \frac{\Delta H}{\lambda_g} \frac{dr}{\pi r^2} \approx - \frac{dn}{dt} \frac{\Delta H}{\lambda_g} \left(-\frac{1}{\pi \epsilon} - \frac{1}{\pi R} \right)$$

ϵ = rayon moyen de l'échantillon assimilé à une sphère $\approx 0,25$ cm

R = Rayon du tube réacteur $\gg \epsilon$

λ_g = conductivité thermique de $CO_2 = 70 \cdot 10^{-6} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$

ΔH = enthalpie de la réaction $\approx 20.000 \text{ cal/mole}$

$\frac{dn}{dt}$ = vitesse de la réaction en moles par seconde. On admet que l'état est stationnaire et on se place dans le cas le plus défavorable c'est-à-dire à la vitesse maximale $\frac{dn}{dt} \approx 10^{-7} \cdot s^{-1}$ à 193°C

et $\frac{dn}{dt} \approx 1,7 \cdot 10^{-8} \cdot s^{-1}$ à 169°C

$$\Delta T_{\text{cond}} \approx -4^{\circ}\text{C}, \text{ à } 193^{\circ}\text{C}$$

Le résultat obtenu n'est significatif que de l'ordre de grandeur. On constate bien que pour l'isotherme 193°C de décomposition du carbonate d'argent, la température à l'interface réactionnel est susceptible d'être sérieusement abaissée, en particulier pour les basses pressions de gaz carbonique où :

- la vitesse (donc le flux thermique) est élevée,
- l'échange thermique par convection est fortement diminué.

Pour l'isotherme 169°C, la vitesse sous vide est dans un rapport $\frac{1}{6}$ comparée à l'isotherme 193°C. L'effet de sous-température est donc plus improbable.

IV-1-2 - Stabilité de la pression aux interfaces

La décomposition du carbonate d'argent produit du gaz carbonique dont l'évacuation à travers la couche d'oxyde formé n'est pas instantanée. Il en résulte un gradient de pression du gaz carbonique à l'intérieur de cette couche. On s'est placé dans des conditions opératoires telles que le volume du réacteur est suffisant pour que l'augmentation de pression due au dégagement gazeux soit négligeable.

La figure IV-3 schématise les gradients de pression dans le solide formé. Inversement si la réaction a lieu en présence d'un gaz étranger G', le départ du gaz carbonique a pour effet d'entraîner des molécules de G' en créant un gradient de pression de ce gaz de signe contraire.

Il existe des modèles approchés pour déterminer les paramètres dont dépend l'écart $\Delta P_G = P_{GI} - P_{GE}$ entre la pression mesurée P_{GE} et la pression réelle à l'interface P_{GI} . DELMON (réf. IV-9) donne la relation :

$$\frac{\Delta P_G}{P_G} = \frac{|\phi_{\max}| z}{C_G \cdot D_G}$$

où $\frac{\Delta P_G}{P_G}$ représente la variation relative de la pression du gaz G,

$|\phi_{\max}|$ le flux du gaz qui s'écoule au travers de la couche d'oxyde formée.

z est l'épaisseur de cette couche. Elle dépend de la porosité.

Nous n'avons pas de valeur mesurée de z mais nous savons que l'oxyde d'argent formé a un volume équivalent nettement inférieur à celui du carbonate : $\frac{V_{\text{e Ag}_2\text{O}}}{V_{\text{e Ag}_2\text{CO}_3}} \approx 0,7$.

C_G est la concentration du gaz G, donc CO_2 .

D_G est le coefficient de diffusion du gaz carbonique en régime de KNUDSEN.

Si nous cherchons à évaluer la diffusion du gaz carbonique au travers d'un grain supposé sphérique de carbonate d'argent recouvert d'oxyde et de rayon 1μ , on trouve les valeurs suivantes dans les conditions les plus défavorables :

$$D \approx 3.10^{-1} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1},$$

$$\phi_{\max} \approx 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mole.s}^{-1}.\text{cm}^{-2},$$

$$z \approx 10^{-6} \text{ cm}.$$

On cherche à quelle pression (ou concentration) l'écart relatif de pression devient supérieur à 10 %, soit $\frac{\Delta P}{P} > 0,1$.

$$\text{Alors } C_{\text{CO}_2} < \frac{|\phi_{\max}| z}{\frac{\Delta P}{P} \cdot D}, \text{ soit } C_{\text{CO}_2} < 0,5.10^{-11} \text{ mole.cm}^{-3},$$

$$\text{soit } P_{\text{CO}_2} < 10^{-3} \text{ torr}.$$

Donc dans les conditions opératoires utilisées, et même dans le cas le plus défavorable, la pression mesurée est bien la valeur qui agit à l'interface réactionnel. L'incertitude principale dans ce domaine est due au dégagement gazeux non consommé dans le réacteur. Nous avons montré qu'il était négligeable.

On calcule en utilisant le même modèle que la diffusion à contre-courant d'un gaz étranger se manifeste par des écarts négligeables entre les pressions affichées et les pressions qui agissent aux interfaces, dans les conditions opératoires utilisées.

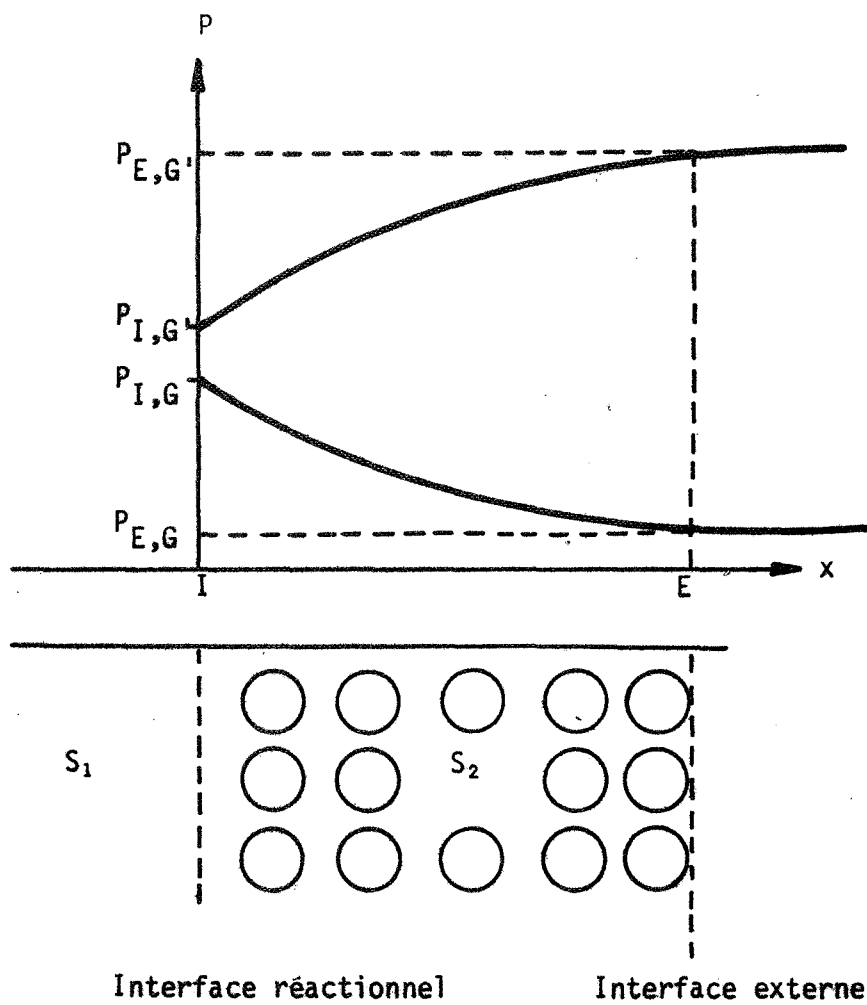


figure IV-3

Gradients de pression créés dans la couche du produit formé S_2

G désigne le gaz de la réaction

G' " un gaz étranger

Cette étude sur la fiabilité des résultats expérimentaux nous permet de faire la part dans les phénomènes observés de ce qui est imputable au mécanisme chimique de la réaction proprement dit, et de ce qui est imputable aux phénomènes de transfert thermique. Elle nous

montre que notre réacteur est fiable au plan des transferts de matière mais qu'en ce qui concerne les transferts de chaleur sa fiabilité est fonction des conditions opératoires choisies.

IV-2 - INTERPRETATION DES COURBES CINETIQUES ET PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL

IV-2-1 - Interprétation des courbes vitesse-pression en atmosphère de gaz carbonique

Les courbes vitesse-pression en atmosphère de gaz carbonique ont une allure différente suivant la température choisie. A 193°C on observe l'amorce d'une accélération de la vitesse quand la pression de gaz carbonique augmente, en tous points semblable à "l'effet SMITH-TOPLEY" constaté pour la décomposition d'hydrates salins (cf. figure III-7).

Nous avons cru pouvoir interpréter (réf. IV-10) cette influence anormale de la pression du gaz carbonique sur la vitesse par une influence catalytique du gaz, suivant un mécanisme du type RIDEAL.

A la lumière de l'étude précédente sur la fiabilité des résultats expérimentaux nous jugeons plus vraisemblable l'existence d'un phénomène de sous-température dans le domaine des basses pressions de l'isotherme 193°C. Dans ce domaine la courbe réelle, dans des conditions parfaitement isothermes, devrait être décalée vers des valeurs plus élevées de la vitesse. Une extrapolation graphique grossière montre que la vitesse sous vide devrait être de deux à trois fois supérieure à la vitesse que nous avons effectivement mesurée.

L'isotherme basse température 169°C, donne une courbe continuellement décroissante pour laquelle nous avons montré que l'influence des phénomènes de transfert thermique doit être relativement négligeable. Nous pouvons donc considérer que la courbe vitesse-pression obtenue à cette température est réellement représentative des seuls processus chimiques. La figure IV-4 montre que la transformée linéaire d'une fonction hyperbolique pour la loi vitesse-pression, de la forme :

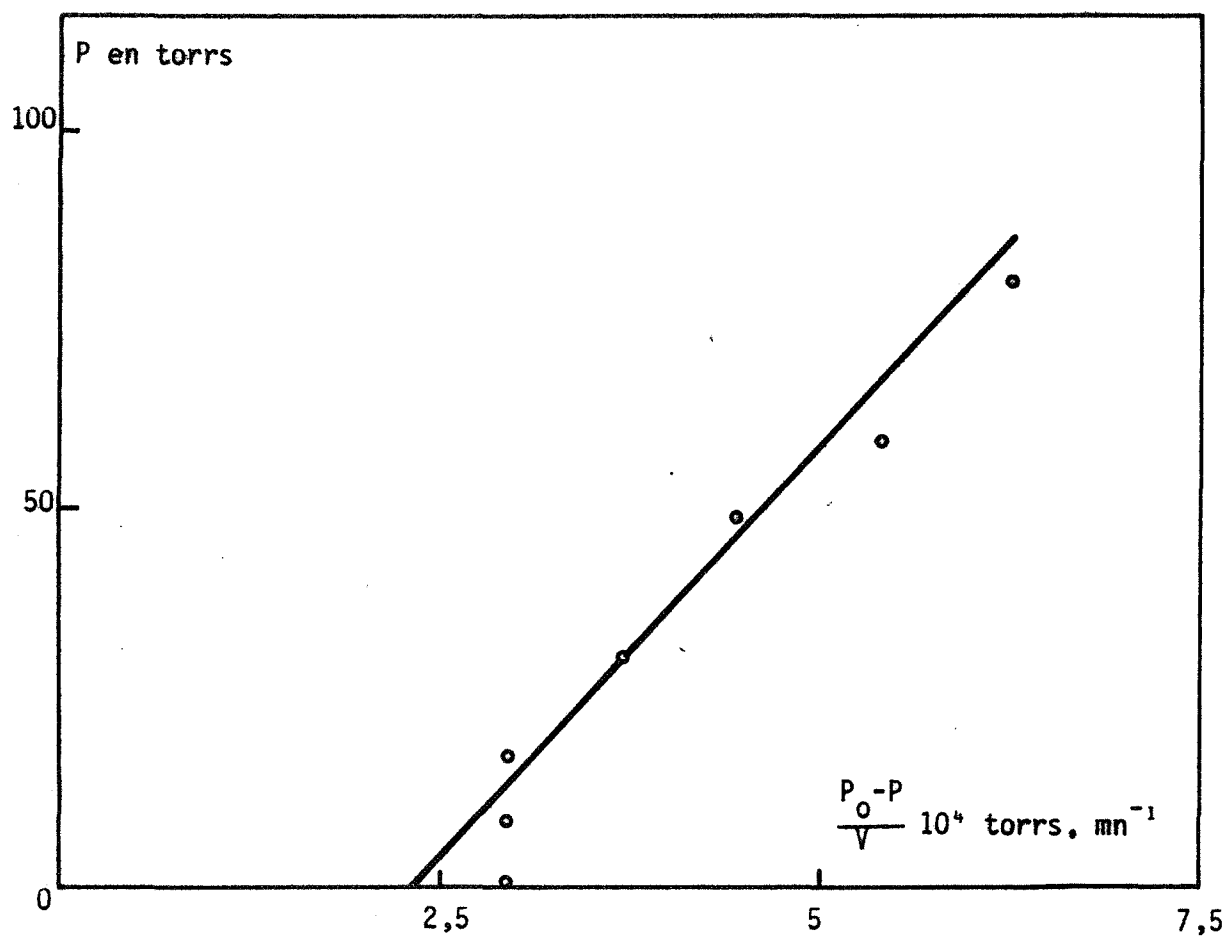


figure IV-4

Décomposition du carbonate d'argent
Transformée linéaire de l'expression homographique

$$v = \alpha \frac{P_0 - P}{\beta P + 1}$$

$$V = \alpha \frac{P_o - P}{1 + \beta P} \quad \text{soit} \quad \frac{\alpha(P_o - P)}{V} = 1 + \beta P$$

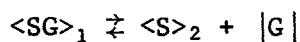
est assez bien suivie.

Nous allons donc tenter d'élaborer un mécanisme réactionnel pour la décomposition du carbonate d'argent, inspiré des mécanismes généraux mis au point pour interpréter la décomposition des hydrates salins (réf. IV-11).

Les mécanismes que nous envisageons supposent l'existence d'entités superficielles métastables dont l'importance est reconnue en cinétique hétérogène. Il n'est pas possible de préciser expérimentalement la nature de ces espèces dans la majorité des cas. L'hypothèse de leur existence a les supports suivants :

- la vraisemblance de ces entités qui tient compte de la nature chimique des constituants de la réaction,
- leur compatibilité avec le schéma directeur en trois étapes principales du mécanisme de décomposition d'un solide,
- l'accord des courbes théoriques calculées à partir du mécanisme, avec les résultats expérimentaux concernant l'influence de la pression de différents gaz sur la vitesse de réaction.

Nous allons rappeler les hypothèses du mécanisme général qui permet d'interpréter l'influence de la pression du gaz G sur la réaction suivante :



Nous discuterons ensuite la vraisemblance de ces hypothèses dans le cas de la décomposition du carbonate d'argent.

Hypothèses du mécanisme

a) La vitesse de décomposition peut s'exprimer par une relation dans laquelle les variables pression du gaz G et degré d'avancement sont séparées.

b) Le solide formé est poreux pour permettre le contact direct

et instantané entre le gaz G et le solide initial non encore décomposé.

c) La diffusion des molécules de G à l'intérieur du solide initial est très lente, la stoechiométrie de SG n'est donc pratiquement pas affectée par la présence du gaz G.

d) L'adsorption du gaz G sur le solide initial est régie par l'expression de LANGMUIR et par les lois cinétiques qui y conduisent.

e) Le déplacement de l'interface est normal à la surface du solide initial.

Les résultats expérimentaux sur la décomposition du carbonate d'argent nous permettent de contrôler certaines de ces hypothèses :

- l'hypothèse (a) est vérifiée en raison de l'affinité des courbes d'évolution pour la gamme des pressions de gaz carbonique étudiée.

- l'hypothèse (b) est vraisemblable compte tenu du rapport des volumes équivalents de l'oxyde et du carbonate d'argent qui est très inférieur à 1. Le calcul à partir des densités théoriques donne :

$$\frac{V_{\text{Ag}_2\text{O}}}{V_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}} \approx 0,7$$

L'oxyde n'est pas couvrant et il est probablement poreux.

- l'hypothèse (c) concerne la diffusion de CO_2 à l'intérieur du carbonate sous la forme d'anions CO_3^{2-} . La taille de ces ions limite leur mobilité et il paraît logique de négliger l'influence du gaz carbonique sur la stoechiométrie du carbonate.

- l'hypothèse (d) est une hypothèse de calcul. La relation choisie pour l'isotherme d'adsorption influe peu sur les courbes cinétiques car toutes les relations concernant l'adsorption donnent des courbes très voisines.

- l'hypothèse (e) n'a pu être vérifiée puisque aucune expression analytique simple ne rend compte des courbes d'évolution sauf dans le cas de la présence d'oxygène ; dans les autres cas, toutefois, la loi de

propagation d'une interface est satisfaisante dans un domaine restreint de degré d'avancement.

Formulation du mécanisme

La formulation du mécanisme en écriture quasi-chimique suivant les notations de BESSON (réf. IV-12) fait intervenir un certain nombre de symboles dont nous allons rappeler la signification :

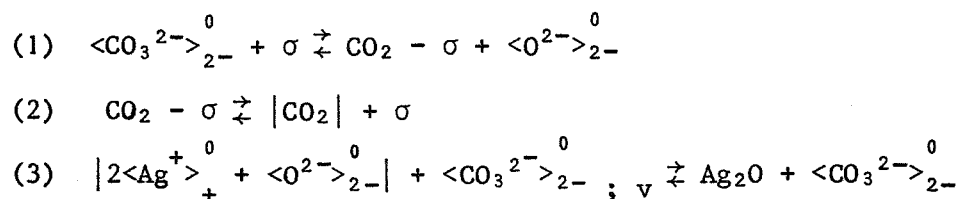
$\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}^0$ et $\langle \text{Ag}^+ \rangle_+^0$	désignent des ions localisés respectivement sur des sites anioniques et cationiques normaux du carbonate et de charge effective 0.
$\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$	représente un défaut anionique dans le réseau du carbonate occupé par l'anion O^{2-} .
σ	est un site d'adsorption libre à la surface du carbonate.
$\text{CO}_2-\sigma$	représente un site d'adsorption occupé par une molécule CO_2 .

Ces espèces sont censées occuper une phase superficielle du carbonate distincte de la phase de "volume". Quand ces mêmes espèces se trouvent dans la phase de volume elles sont affectées de l'indice "v".

Le mécanisme de la réaction comporte trois étapes :

- création d'un défaut $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$ dans la phase superficielle,
- désorption du gaz carbonique,
- précipitation de la phase oxyde d'argent consécutive à l'accumulation des défauts $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$.

La formulation de ce mécanisme en étapes élémentaires est la suivante :



Ce mécanisme suppose la décomposition d'un carbonate d'argent parfaitement pur. Nous reviendrons sur cette hypothèse au moment de l'interprétation de l'influence des gaz étrangers vapeur d'eau et oxygène.

Nous n'avons pas représenté la progression des cations $\langle \text{Ag}^+ \rangle_0^+$ depuis la phase de volume vers la phase superficielle. Il suffirait de remplacer dans l'écriture du mécanisme les espèces anioniques

$$\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-;v}^0 \quad \text{par l'unité de construction correspondante}$$

$$|2\langle \text{Ag}^+ \rangle_{+;v}^0 + \langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-;v}^0|.$$

La concentration en espèces cationiques sur chacun de ces sites est égale à l'unité dans l'hypothèse d'un produit parfaitement pur.

Calcul de l'expression vitesse-pression de gaz carbonique

Pour différentes pressions de gaz carbonique, nous comparons des vitesses pour un même degré d'avancement. Il paraît logique de supposer la surface réactionnelle constante pour un même degré d'avancement atteint sous différentes pressions de gaz carbonique. Dans ces conditions les concentrations des espèces obéissent aux relations suivantes :

$$|\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}^0| + |\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0| = A = \text{constante}$$

$$\sigma + |\text{CO}_2 - \sigma| = B$$

$$|\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-;v}^0| = \frac{1}{2} |\langle \text{Ag}^+ \rangle_{+;v}^0| = C$$

$$|\text{Ag}_2\text{O}| = D$$

Nous désignerons par ϕ et θ les fractions molaires suivantes :

$$\phi = \frac{|\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}^0|}{A} \quad ; \quad \text{donc } 1 - \phi = \frac{|\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0|}{A}$$

$$\theta = \frac{|\text{CO}_2 - \sigma|}{B} \quad ; \quad \text{donc } 1 - \theta = \frac{|\sigma|}{B}$$

Si k_i et k'_i désignent respectivement les constantes de vitesse directe et inverse de la réaction i , la vitesse de chacune des étapes élémentaires du mécanisme s'écrit :

$$v_1 = k_1 \phi(1-\theta) - k'_1 \theta(1-\phi)$$

$$v_2 = k_2 \theta - k'_2 P(1-\theta)$$

$$v_3 = k_3 (1-\phi) - k'_3 \phi$$

La vitesse mesurée en thermogravimétrie correspond à la vitesse

de l'étape (2) où se produit le départ du gaz :

$$(a) \quad V = M_{\text{CO}_2} v_2.$$

Nous avons montré au chapitre IV-1 qu'il n'y a pas accumulation des espèces intermédiaires au cours de la réaction, c'est-à-dire que nous sommes en présence d'un régime quasi-stationnaire, soit

$$(b) \quad \frac{d\phi}{dt} = 0 \quad \text{donc} \quad -v_1 + v_3 = 0.$$

$$(c) \quad \frac{d\theta}{dt} = 0 \quad ; \quad \text{donc} \quad v_1 - v_2 = 0$$

$$\text{Finalement} \quad V = M_{\text{CO}_2} \cdot v_1 = M_{\text{CO}_2} \cdot v_2 = M_{\text{CO}_2} \cdot v_3$$

Calcul de la vitesse dans l'hypothèse où il existe une étape limitante

Le calcul de la loi vitesse-pression consiste à résoudre le système des 3 équations (a) - (b) - (c) que l'on peut mettre sous la forme :

$$(a) \quad V = M \cdot v_2$$

$$(b) \quad v_1 = v_2 \rightleftharpoons k_1 \phi - (k'_1 + k_2 + k'_2) \theta + (k'_1 - k_1) \theta \cdot \phi = -k'_2 P$$

$$(c) \quad v_2 = v_3 \rightleftharpoons (k_3 + k'_3) \phi + (k_2 + k'_2) \theta = k'_2 P + k_3$$

La non-linéarité rend délicate la résolution du système d'équations (b) et (c), et les résultats sont très rapidement inexploitable au plan expérimental. On est donc amené à introduire des hypothèses simplificatives supplémentaires à la méthode de résolution de BODENSTEIN (IV-13) qui ne suppose que l'état quasi-stationnaire.

Deux types d'hypothèses simplificatrices sont possibles : considérer qu'un certain nombre de défauts sont dilués et donc que leur concentration est un infiniment petit, ou admettre l'existence d'une étape limitante. Nous choisissons le deuxième type d'hypothèse : toutes les étapes sont supposées à l'équilibre sauf l'étape limitante qui impose sa vitesse à la réaction. Nous envisageons successivement les trois cas possibles où les étapes (1), (2) et (3) sont limitantes.

Supposons l'étape (1) limitante :

$$V = M_{\text{CO}_2} v_1 = k_1 \phi (1-\theta) - k'_1 \theta (1-\phi)$$

si $K_1 = \frac{k_1}{k'_1}$ désigne la constante d'équilibre de l'étape (1)

$$V = k'_1 |K_1 \phi(1-\theta) - \theta(1-\phi)|$$

L'équilibre des étapes (2) et (3) se traduit par :

$$K_2 = \frac{P(1-\theta)}{\theta}$$

$$K_3 = \frac{\phi}{1-\phi}$$

$$\text{soit } \theta = \frac{P}{K_2 + P}$$

$$\text{et } \phi = \frac{K_3}{1 + K_3}$$

$$\text{Donc } V = k'_1 \frac{K_1 K_2 K_3 - P}{(1 + K_3)(P + K_2)}$$

avec $K_1 K_2 K_3 = K = P_o$, pression d'équilibre à la température considérée.

$$\text{Donc } V = k'_1 \frac{P_o - P}{(1 + K_3)(P + K_2)}$$

Le calcul de la vitesse de réaction dans les deux autres cas purs de cinétique donne les expressions suivantes :

$$\text{Etape limitante (2) : } V = v_2 = k'_2 \frac{P_o - P}{1 + K_1 K_3}$$

$$\text{Etape limitante (3) : } V = v_3 = k'_3 \frac{P_o - P}{P + K_1 K_2}$$

Ces résultats nous montrent que deux cas purs seulement conduisent à une loi vitesse-pression homographique. On en déduit que le mécanisme proposé pour la décomposition du carbonate d'argent n'est compatible qu'avec les deux cas purs suivants :

- étape de création du défaut (1) limitante
- ou étape de précipitation de l'oxyde d'argent (3) limitante.

Dans les deux cas l'expression théorique calculée peut se mettre sous la forme :

$$v = \alpha \frac{P_o - P}{1 + \alpha P}$$

A partir du tracé de la transformée linéaire de cette loi, il est possible de préciser la valeur des paramètres α et β (cf. fig. 4-4).

On trouve :

$$\alpha \approx 4.10^{-5} \text{ mn}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1},$$

$$\beta \approx 2.10^{-2} \text{ torr}.$$

On peut étudier la signification de ces paramètres dans chacun des cas purs.

- Si l'étape limitante est l'étape (1) alors,

$$V = \frac{k'_1}{K_2(1+K_3)} \cdot \frac{P_o - P}{\frac{P}{K_2} + 1}$$

$$\text{avec } K_2 = \frac{1}{\beta} = 50 \text{ torrs} = \frac{P|\alpha|}{|\text{CO}_2-\sigma|}$$

$$\text{et } \frac{k'_1}{1+K_3} = \frac{\alpha}{\beta} = 2.10^{-3} \text{ mn}^{-1}$$

On peut en déduire la fraction de sites libres par rapport aux sites occupés effectivement $\text{CO}_2-\sigma$:

$$\frac{|\sigma|}{|\text{CO}_2-\sigma|} = \frac{50}{P} \approx \frac{1}{3} \text{ pour } P = P_o \text{ à l'équilibre}$$

$$" \approx 500 \text{ pour un vide primaire de } 10^{-1} \text{ torr}$$

- Si l'étape limitante est l'étape (3) alors,

$$V = \frac{k'_3}{K_1K_2} \cdot \frac{P_o - P}{\frac{P}{K_1K_2} + 1}$$

$$\text{soit } k'_3 = \frac{\alpha}{\beta} = 0,2.10^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

$$\text{et } K_1K_2 = 50 \text{ torrs} = \frac{P_o}{K_3} = 145 \cdot \frac{|\langle \text{CO}^{2-} \rangle_{2-}|}{|\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}|}$$

$$\text{Donc } \frac{|\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}|}{|\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}|} \approx \frac{1}{3}$$

Cette valeur paraît un peu forte, car on pourrait s'attendre à ce que les sites carbonates occupés par des défauts O^{2-} soient nettement minoritaires (défauts dilués).

Finalement l'hypothèse de l'étape (1) limitante est la plus vraisemblable. Ce serait la création du défaut à la surface du carbonate qui serait le processus le plus lent.

Dans tous les cas la vitesse peut se mettre sous la forme analytique :

$$V_{169^{\circ}C} = 2.10^{-3} \frac{145-P}{P+50} \text{ mn}^{-1}$$

Par extrapolation de cette expression analytique on peut calculer la valeur théorique de la vitesse sous vide :

$$V_{\text{calc}} = 0,58.10^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

L'écart avec la valeur expérimentale $V_{\text{exp}} = 0,525 \pm 0,025.10^{-2} \text{ mn}^{-1}$, est faible. Il correspond à une sous-température $\Delta T = -1,6^{\circ}C$, valeur qui est voisine de l'incertitude sur la mesure. Nous en concluons que pour l'isotherme $169^{\circ}C$, la stabilité des paramètres intensifs P et T est satisfaisante dans toute la gamme de pression.

Nous pouvons en déduire que l'influence des gaz étrangers, oxygène et vapeur d'eau, sur la vitesse de réaction, est significative des processus purement chimiques.

Compatibilité du mécanisme avec les valeurs mesurées de l'énergie d'activation apparente

L'étude expérimentale de l'influence de la température sur la vitesse de réaction (chapitre III) nous a montré que la loi d'ARRHENIUS n'est pas suivie dans l'intervalle de température $142-193^{\circ}C$. Nous allons examiner successivement les deux hypothèses suivantes :

Hypothèse a : la loi d'ARRHENIUS est suivie mais la valeur de l'énergie d'activation apparente bascule autour d'une température critique ($T \approx 174^{\circ}C$) :

$$T < 174^{\circ}C \quad , \quad E_a \approx 24 \text{ kcal/mole}$$

$$T > 174^{\circ}C \quad , \quad E_a \approx 57 \quad "$$

L'étude quantitative détaillée de l'expression de la vitesse permet de montrer qu'une augmentation de l'énergie d'activation avec la température est incompatible avec une étape limitante unique sur toute l'étendue de température.

Hypothèse b : la loi d'ARRHENIUS n'est pas suivie dans un des deux domaines de température. Nous devons nécessairement envisager la modification du mécanisme ou de la nature de l'étape limitante autour de la température critique de 174°C.

On se souvient que l'analyse thermique différentielle de la réaction (chapitre II-2), fait apparaître deux effets endothermiques réversibles, peu intenses qui précèdent le départ de gaz. Nous avons interprété ces deux effets comme une précipitation de défauts de structure suivie d'un changement de phase. La température d'apparition du premier pic endothermique (à 184°C) est comparable à la température critique précédente ($T_c \approx 174^\circ\text{C}$), compte tenu de l'effet d'entraînement inhérent à la méthode non isotherme. *La première transformation endothermique serait donc responsable du changement de mécanisme ou d'étape limitante.*

La précipitation d'impuretés intrinsèques ou extrinsèques serait la cause d'une modification du régime cinétique. Cette perturbation serait repérée à la fois par deux transformations endothermiques de faible enthalpie et par une modification de l'énergie d'activation apparente.

L'absence de renseignements analytiques complémentaires sur ces défauts ne permet pas de progresser dans la formulation de leur rôle sur les étapes de la réaction.

IV-2-2 - Interprétation des courbes vitesse-pression de vapeur d'eau

Les nombreux auteurs qui ont observé le rôle catalytique de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate d'argent, ont suggéré un certain nombre d'interprétations à cet effet.

SPENCER et TOPLEY (IV-14) supposent la présence d'eau adsorbée à la surface du solide, qui se comporte comme un film d'hydroxyde d'argent instable. A notre connaissance, cet hydroxyde n'a jamais été observé même de façon fugace, mais SLAGER (IV-15) a mis en évidence l'existence d'ions OH^- à la surface du carbonate.

BARNES (IV-16) suggère l'existence d'impuretés anioniques dans la masse du réseau cristallin du carbonate d'argent. La concentration de ces impuretés serait fonction du mode de préparation et en particulier de la concentration des solutions salines utilisées. Ces défauts pourraient créer à l'intérieur du carbonate des "chemins de diffusion" dont le rôle serait de favoriser le départ du gaz carbonique.

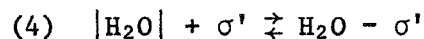
Pour interpréter l'influence catalytique de la vapeur d'eau nous nous contenterons de préciser son rôle possible à l'interface réactionnel.

Hypothèses

Nous supposons qu'en présence de vapeur d'eau la réaction a lieu suivant les trois processus principaux déjà définis : création d'un défaut, désorption du gaz et précipitation de la nouvelle phase cristalline. La vapeur d'eau est susceptible de catalyser l'étape limitante supposée être l'étape (1) de création du défaut. Pour cela nous envisageons l'existence d'un deuxième chemin réactionnel parallèle au précédent et qui joue le rôle de "court-circuit chimique".

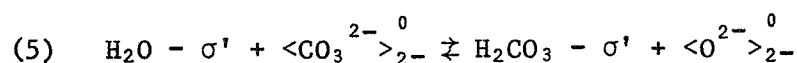
Nous devons préciser un certain nombre d'hypothèses qui s'ajoutent à celles du mécanisme général et qui sont nécessaires à l'existence des nouvelles étapes de la réaction.

a) La vapeur d'eau s'adsorbe sur le carbonate. Nous appellerons σ' les sites d'adsorption de la vapeur d'eau pour les distinguer des sites d'adsorption de CO_2 .

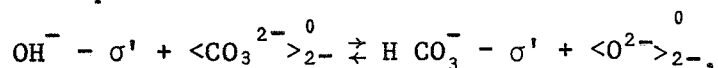


L'adsorption de l'eau pourrait être dissociative, mais alors le mécanisme de la réaction en serait compliqué et les calculs de vitesse inextricables.

b) Les molécules d'eau présentent une certaine réactivité vis-à-vis des sites anioniques $\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_2^0$, ce que nous traduisons, faute de mieux, par la formation d'un complexe H_2CO_3 en phase adsorbée :

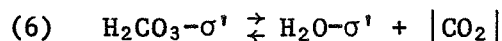


Cette étape est mieux rendue par l'action d'ions hydroxyles issus de la vapeur d'eau sur les ions carbonates :



mais on se heurte une fois encore à la complexité des calculs de vitesse.

c) La dissociation du complexe $\text{H}_2\text{CO}_3-\sigma'$ restitue la vapeur d'eau à l'état adsorbé (il s'agit donc bien d'un catalyseur) et le gaz carbonique :

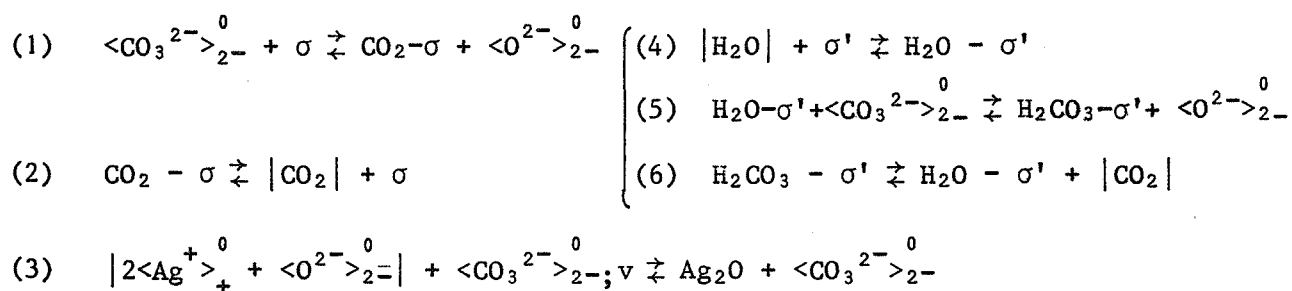


Nous supposons en outre que la diffusion de la vapeur d'eau à l'intérieur du carbonate est négligeable et que la surface du carbonate est toujours accessible à la vapeur d'eau de la même façon qu'elle est accessible au gaz carbonique en raison du caractère non couvrant de l'oxyde d'argent.

Nous rappelons enfin que l'affinité des courbes d'évolution sous différentes pressions de vapeur d'eau traduit la séparation des variables degré d'avancement et pression de vapeur d'eau dans l'expression de la vitesse.

Formulation d'un mécanisme simplifié

Un mécanisme simplifié pour la réaction en présence de vapeur d'eau peut donc être formulé en écrivant les étapes (4) - (5) et (6) en parallèle sur les étapes de création du défaut (1) et de désorption (2).



De cette façon le rôle de la vapeur d'eau apparaît comme un effet catalytique classique de la phase gazeuse de type RIDEAL (IV-17).

Pour calculer les lois $v(\text{P}_{\text{CO}_2})_{\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}}$ et $v(\text{P}_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{P}_{\text{CO}_2}}$ nous pouvons appliquer la méthode précédente, à savoir qu'une étape est limitante.

Si nous choisissons comme étape limitante l'étape (1), alors nécessairement une des étapes parallèles (4) - (5) ou (6) doit aussi être limitante.

Le cas le plus intéressant est celui où les étapes de création du défaut

(1) et (5) couplées

imposent leur vitesse à la réaction. Le calcul complet de la vitesse donne l'expression suivante :

$$v = v_{(1)} + v_{(5)} = \frac{P_0 - P}{1 + K_3} \left(\frac{k'_1}{K_2 + P} + \frac{k'_5 P'}{K_4 P P' + K_4 K_6 P' + K_6} \right)$$

où P représente la pression de gaz carbonique, et P' la pression de vapeur d'eau.

La vitesse est alors la somme d'un terme qui décroît avec P_{CO_2} et reste indépendant de P', et d'un terme qui croît avec P'. Pour une pression de gaz carbonique donnée, la vitesse est donc bien une fonction croissante de la pression de vapeur d'eau de type homographique, ce qui est conforme aux courbes expérimentales $v(P_{H_2O})_{P_{CO_2}}$.

Nous avons constaté expérimentalement que l'influence catalytique de la vapeur d'eau est plus intense en valeur relative pour les mesures sous pression élevée de gaz carbonique. Pour analyser si l'expression calculée de la vitesse est conforme à cette observation nous devons étudier la fonction :

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP'} \right)_P \text{ en fonction de } P$$

$$\left(\frac{dV}{dP'} \right) = \left(\frac{dV_5}{dP'} \right)_P = \frac{P_0 - P}{1 + K_3} \frac{k'_5 K_6}{(K_4 P P' + K_4 K_6 P' + K_6)^2} \quad . \text{ C'est une fonction décroissante de } P.$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP'} \right)_P = \frac{K_2 + P}{k'_1} \frac{k'_5 K_6}{(K_4 P P' + K_4 K_6 P' + K_6)^2}$$

Cette fonction est toujours croissante en fonction de P si le terme $K_4 P P'$ est négligeable devant la somme $K_4 K_6 P' + K_6$. Alors :

$$|\text{H}_2\text{CO}_3 - \sigma'| \ll |\text{H}_2\text{O} - \sigma'| + |\sigma'|,$$

c'est-à-dire que la fraction molaire du complexe à l'état adsorbé est négligeable. S'il en est ainsi l'influence relative de la vapeur d'eau est effectivement plus importante aux pressions élevées de gaz carbonique, c'est-à-dire dans un domaine où les sites d'adsorption du gaz carbonique sont en majorité occupés.

D'une façon plus précise on ne retrouve pas exactement l'allure des courbes expérimentales $v(\text{P}_{\text{CO}_2})_{\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}}$; en particulier l'expression calculée ne permet pas d'interpréter le palier de la vitesse au voisinage de la pression d'équilibre. Il faut se souvenir que nous avons dû simplifier le modèle pour pouvoir aboutir à des expressions exploitables au plan quantitatif. Il ne faut donc pas s'attendre à interpréter l'intégralité des courbes expérimentales.

IV-2-3 - Interprétation des courbes vitesse-pression d'oxygène

La courbe vitesse-pression d'oxygène pour la décomposition du carbonate d'argent à 169°C présente la particularité de passer par un minimum vers $\text{P}_{\text{O}_2} = 50$ torrs (figure III-19).

Nous avons noté d'autre part que la présence d'oxygène dans le réacteur s'accompagne d'une modification importante du thermogramme enregistré en Analyse Thermique Différentielle. L'effet endothermique principal est précédé par un pic exothermique de faible intensité qui se substitue aux deux pics endothermiques secondaires observés en présence de gaz carbonique (figure II-10). Nous avons fait remarquer que l'oxygène ne se comporte donc pas rigoureusement comme un gaz étranger puisqu'il modifie légèrement le bilan thermique de la réaction.

Nous avons proposé d'interpréter les deux transformations endothermiques secondaires comme une démixtion suivie d'un changement de phase de défauts de structure contenus dans la phase carbonate. Dans certaines conditions de température et de pression, le rôle de l'oxygène serait d'annihiler ces défauts de structure présents dans le carbonate.

Nature des défauts de structure possibles dans le carbonate

Nous avons supposé jusqu'ici que le carbonate d'argent commercial utilisé était exempt d'impuretés. L'influence de l'oxygène sur la réaction montre au contraire que le produit contient vraisemblablement des défauts intrinsèques ou des impuretés étrangères en quantité non négligeable. La difficulté est de déterminer la nature de ces impuretés. L'analyse chimique et spectroscopique n'ayant pas donné de résultat, on est contraint de faire des hypothèses.

Le carbonate comme la plupart des sels d'argent présente la particularité de noircir à la lumière ou sous l'effet d'un traitement thermique. Pour les halogénures ce phénomène est attribué à la création de défauts Ag° responsables de l'image latente en photographie (IV-18). Par analogie on peut supposer que le carbonate d'argent contient le même type de défauts Ag° . *L'effet exothermique qui précède le départ de gaz carbonique peut alors être attribué à l'oxydation de ces atomes neutres.*

Les atomes neutres d'argent Ag° dans le cristal de carbonate peuvent occuper des positions interstitielles ou des sites cationiques ; ils sont alors nécessairement accompagnés par d'autres défauts pour conserver l'électroneutralité globale. On peut donner comme exemples possibles d'unités de construction comportant des atomes neutres Ag° :

$$|2\langle \text{Ag}^\circ \rangle_+^-, < \rangle_{2-}^{2+}|$$

$$\text{ou } |2\langle \text{Ag}^+ \rangle_+^0, \langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}^0, (\text{Ag}^\circ)_0^0|$$

$$\text{ou } | \langle \text{Ag}^+ \rangle_+^0, \langle \text{Ag}^\circ \rangle_+^-, \langle \text{HCO}_3^- \rangle_{2-}^+ |$$

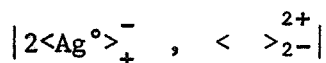
$$\text{ou } | \langle \text{Ag}^+ \rangle_+^0, \langle \text{Ag}^\circ \rangle_+^-, \langle \text{OH}^- \rangle_{2-}^+ |$$

Les deux derniers exemples concernent la présence de défauts extrinsèques conformes à l'hypothèse de BARNES (IV-16).

Faute d'avoir maîtrisé la préparation des échantillons il n'est pas possible de savoir quel est le type de défaut prédominant.

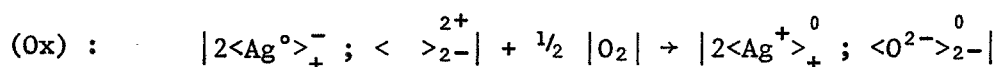
Influence de l'oxygène sur les défauts de structure du carbonate d'argent

Supposons que les défauts ponctuels du carbonate occupent des sites cationiques normaux et puissent se mettre sous la forme :



A l'interface carbonate-oxyde ces défauts jouent un rôle passif pour la décomposition. Ils sont normalement consommés en cours de réaction par précipitation dans une phase métallique d'argent.

En présence d'oxygène ces défauts peuvent aussi être oxydés par le gaz suivant la réaction :



Si l'argent dissout à la surface du carbonate forme une solution idéale, la fraction y de défauts $2\langle \text{Ag}^{\circ} \rangle_+^{-}$ à l'équilibre est donnée par la relation :

$$K_{Ox} = \frac{1-\phi-y}{y \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{avec } \phi = \frac{|\langle CO_3^{2-} \rangle_{2-}^0|}{|\langle O^{2-} \rangle_{2-}^0| + |\langle CO_3^{2-} \rangle_{2-}^0| + |\langle \rangle_{2-}^{2+}|} = \frac{K_3}{1+K_3} \quad \text{cf. (IV-16)}$$

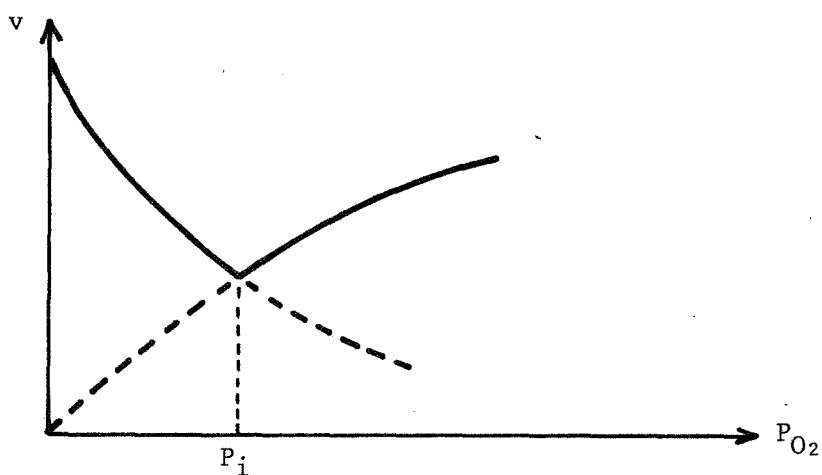
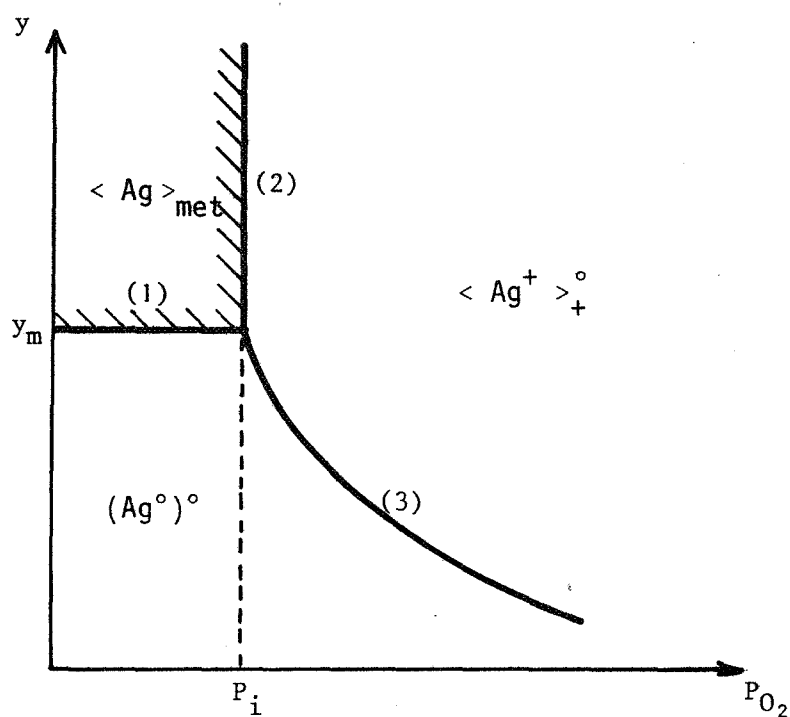
$$\text{soit } y = \frac{1}{(1+K_3) (1+K_{Ox} P_{O_2}^{1/2})}$$

La courbe qui donne la fraction d'argent dissout, y , en fonction de P_{O_2} est sécante avec celle de l'équilibre $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}_{\text{carb}}$ soit $P_{O_2} = P_i$, comme le montre la figure IV-5 ; $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{carb}}$ représente l'oxyde d'argent dans la phase qui serait celle du carbonate.

Pour $P_{O_2} < P_i$ il n'est pas possible d'oxyder l'argent et l'élimination des défauts se fait par précipitation dans une phase métallique. La fraction de ces défauts $y = y_m$ reste constante dans un intervalle donné de pression d'oxygène.

L'étude du rôle de l'oxygène sur la vitesse de réaction nécessite donc de distinguer les deux domaines de pression.

a) $P_{O_2} < P_i$. L'oxygène est un gaz étranger pour le système. S'il s'adsorbe à la surface il bloque des sites d'adsorption du gaz carbonique et la vitesse de réaction est diminuée.



figures IV-5 et IV-6

Influence de la pression d'oxygène sur la fraction y d'argent dissoute dans l'oxyde d'argent et sur la vitesse de décomposition du carbonate

(1) $(Ag^{\circ})^{\circ} \rightleftharpoons < Ag >_{met}$

(2) $< Ag >_{met} + 1/2 |O_2| \rightleftharpoons < Ag^+ >_+^{\circ} + < O^{2-} >_{2-}^{\circ}$

(3) $(Ag^{\circ})^{\circ} + 1/2 |O_2| \rightleftharpoons < Ag^+ >_+^{\circ} + < O^{2-} >_{2-}^{\circ}$

b) $P_{O_2} > P_i$. L'oxygène combine le rôle inhibiteur précédent avec celui d'un gaz actif qui oxyde les défauts ponctuels Ag° en surface. Le rôle de ce gaz est donc de lutter contre l'effet d'empoisonnement de l'interface par ces impuretés ; c'est alors un catalyseur pour la réaction.

Le calcul complet de la vitesse dans le cadre de notre modèle et en tenant compte de l'équilibre précédent noté $|Ox|$, ainsi que celui d'adsorption de l'oxygène

$$(2') : \sigma + \frac{1}{2} |O_2| \rightleftharpoons O - \sigma$$

donne l'expression suivante de la vitesse :

$$v = \frac{\alpha}{1 + \beta P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{pour } P_{O_2} < P_i \text{ si on néglige la vitesse de l'étape inverse } (P_{CO_2} \rightarrow 0).$$

$$\text{et } v = \frac{\alpha' P_{O_2}^{1/2}}{(1 + \beta' P_{O_2}^{1/2})^2} \quad \text{pour } P_{O_2} > P_i$$

La figure IV-6 donne une allure possible de la courbe $v(P_{O_2})$ correspondante.

Cette courbe $v(P_{O_2})$ peut effectivement présenter un minimum comme nous l'avons observé expérimentalement. La pression d'oxygène qui correspond à ce minimum a la signification de P_i pour laquelle l'oxydation de l'argent dans la phase carbonate devient possible. On peut rapprocher les deux valeurs :

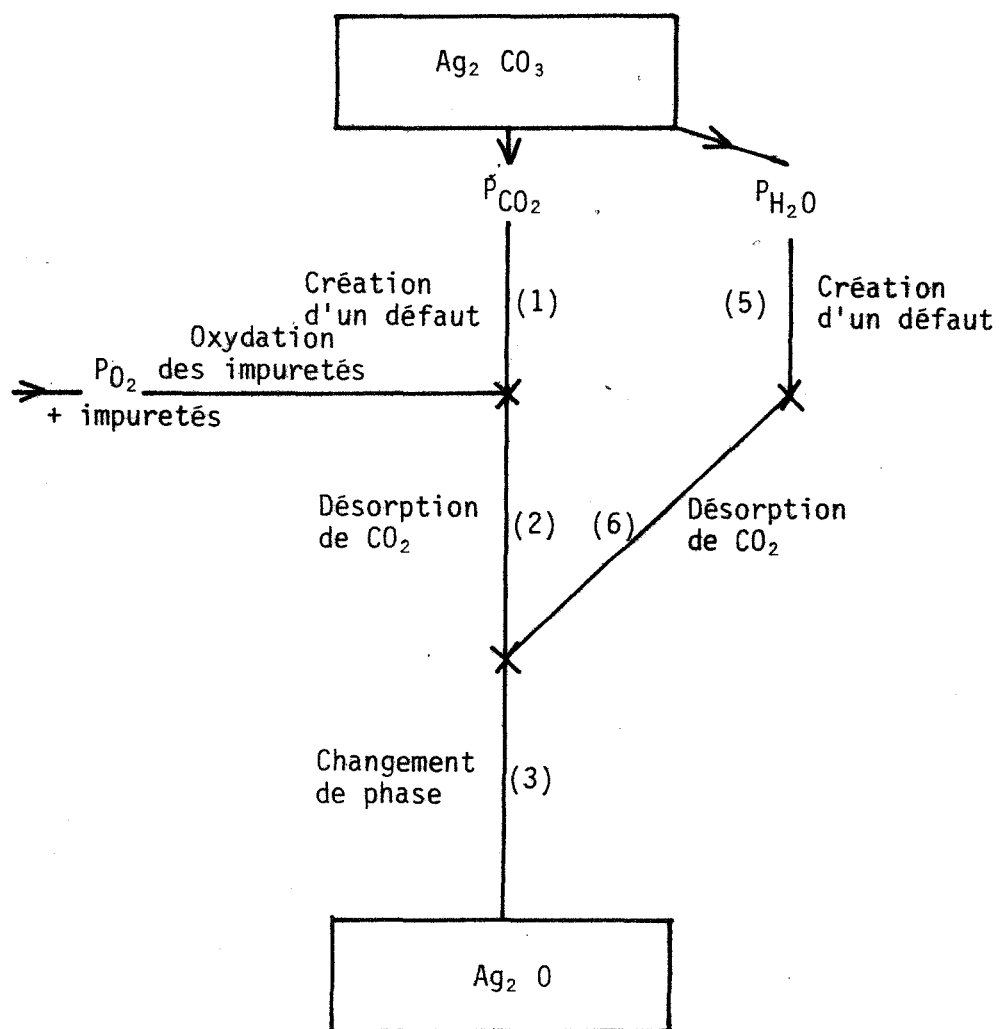
$$P_i^{\text{exp}} \approx 50 \text{ torrs}$$

de la pression d'équilibre thermodynamique calculée à 169°C :

$$P_{O_2}^{\text{eq}} \approx 140 \text{ torrs (tableau II-1)}.$$

L'écart entre ces deux valeurs montre que l'oxydation de l'argent dissout dans le carbonate est plus facile que dans les conditions standard de l'état métallique.

Le schéma suivant résume l'effet des trois gaz étudiés sur la vitesse de décomposition de Ag_2CO_3 , et l'interprétation que nous en avons donnée :



Conclusion à l'étude de la décomposition du carbonate d'argent

L'influence des deux gaz vapeur d'eau et oxygène sur la vitesse de décomposition du carbonate d'argent illustre bien l'influence complexe de l'atmosphère gazeuse sur la réactivité des solides. Cette étude a permis de montrer que ce sont des processus chimiques qui sont effectivement responsables de l'influence des gaz.

Nous avons cherché à donner une interprétation des phénomènes en nous préoccupant uniquement de la phase avancement de l'interface. L'écriture rigoureuse d'un modèle en éléments de structure combinée à l'hypothèse de l'étape limitante, permet un calcul quantitatif de la vitesse. L'influence catalytique de gaz étrangers ($H_2O - O_2$) peut s'interpréter par la création de chemins parallèles au chemin principal qui "court-circuite" le processus normal de la réaction en absence de ces gaz.

L'influence de certains gaz étrangers (ici O_2) peut s'expliquer en supposant une interaction entre des défauts du solide et ces gaz. On ne peut progresser dans le sens de cette interprétation qu'en maîtrisant les facteurs qui introduisent ces défauts dans le solide. C'est ce que nous avons essayé de faire avec l'étude de la décomposition de l'oxalate d'argent sur des échantillons préparés au laboratoire.

Chapitre V

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT SOUS DES ATMOSPHERES VARIEES ET POUR DIFFERENTES PREPARATIONS

Introduction

Nous avons déjà justifié le choix de la décomposition de l'oxalate d'argent dans le cadre d'une étude de l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de décomposition des solides. Cette réaction présente en fait un intérêt double : fondamental en ce qui concerne ses caractéristiques physico-chimiques et pratique car l'oxalate d'argent est photosensible et il a été envisagé de le substituer aux halogénures d'argent dans les émulsions photographiques. Aussi, les publications relatives à la décomposition de ce sel sont nombreuses.

L'abondance et la qualité des travaux sur ce sujet nous ont un instant dissuadé d'entreprendre une nouvelle étude de cette réaction. Mais à la réflexion il est apparu au contraire intéressant d'approfondir le mécanisme d'une réaction sur laquelle on disposait d'un nombre important de données expérimentales.

Deux autres critères ont conforté notre choix : d'une part l'analyse des effets thermiques de la réaction a été curieusement négligée ; d'autre part l'écriture possible d'un modèle réactionnel en éléments de structure, inspirée de ceux mis au point pour la décomposition des hydrates et des carbonates, nous a paru particulièrement bien adaptée pour expliquer quantitativement l'influence de l'atmosphère sur la vitesse de cette réaction.

Rappels bibliographiques :

Les études sérieuses sur la décomposition thermique de l'oxalate d'argent apparaissent en 1925 avec les travaux de MAC DONALD et HINSHELWOOD (V-1). Dès lors les auteurs s'affrontent sur un point capital à leurs yeux qui est l'expression formelle de la loi cinétique degré d'avancement en fonction du temps : loi puissance pour les uns (V-2 ; V-3), loi exponentielle pour les autres (V-4 ; V-5 ; V-6). Les valeurs trouvées pour les différents paramètres définis par ces lois ainsi que pour les énergies d'activation apparentes varient dans de grandes proportions (de 25 à 41,5 kcal/mole pour l'énergie d'activation apparente).

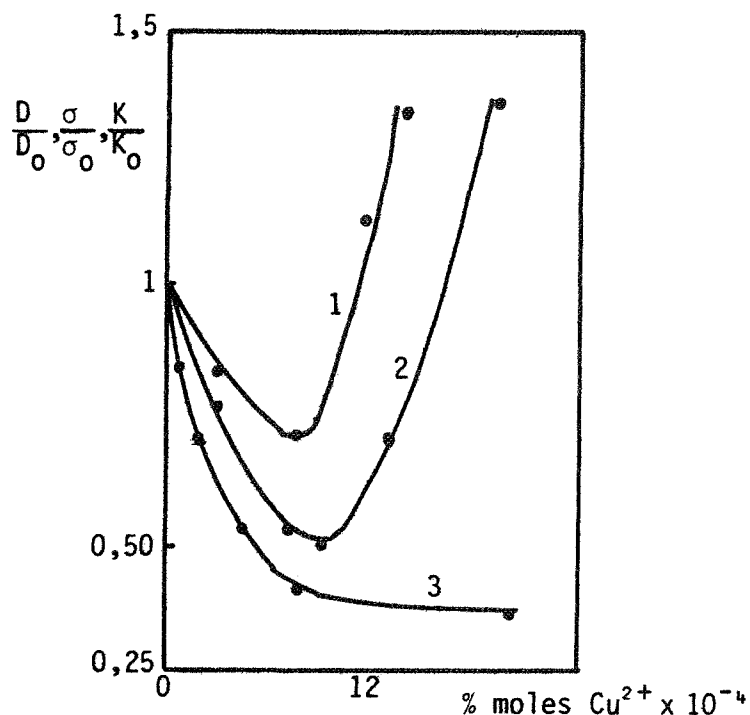
A ce jour le problème de la loi cinétique demeure entier. La seule chose sûre est que cette loi est fonction de la préparation du produit et de la nature de l'atmosphère gazeuse.

Dès leurs premiers travaux, MAC DONALD et HINSHELWOOD (V-1) s'aperçoivent que l'oxygène ralentit considérablement la vitesse de la réaction (V-7). LEIGA (V-3) généralise cette influence inhibitrice à des vapeurs organiques oxydantes c'est-à-dire acceptrices d'électrons. Le même auteur vérifie que l'hydrogène ainsi que d'autres gaz réducteurs accroissent la vitesse de la réaction. Il s'agit d'un résultat capital pour la compréhension du mécanisme de la réaction. SZABO et BIRO-SUGAR (V-6 ; V-14) pensent avoir relié la masse moléculaire du gaz de l'atmosphère gazeuse avec son influence sur la vitesse de la réaction. En fait l'effet de gaz neutres sur la cinétique n'est pas vraiment significatif et reste incomparablement plus faible que l'influence catalytique de l'hydrogène.

L'influence du mode de préparation de l'oxalate d'argent sur la vitesse de décomposition est le deuxième aspect important de cette réaction. Un premier facteur influent est la stoechiométrie des solutions utilisées pour préparer le produit : successivement MAC DONALD-HINSHELWOOD (V-1), BENTON et CUNNINGHAM (V-8) et TOMPKINS (V-4) constatent qu'un produit issu d'une solution contenant un excès d'ions oxalate se décompose plus rapidement qu'un produit issu d'une solution à excès d'ions argent. L'interprétation quantitative de cette observation n'est pas satisfaisante. Un certain nombre d'auteurs (V-3 ; V-4 ; V-9 ; V-10) ont alors l'idée de mettre en contact l'oxalate d'argent avec d'autres substances solides ou liquides (Ag_2S , oxydes divers, paraffines) ; certaines de ces substances par exemple les colorants sont susceptibles d'avoir un intérêt pratique pour la fabrication d'émulsions photographiques. Il se confirme comme pour les gaz que c'est le caractère donneur ou accepteur de ces ajouts qui fixe leur mode d'influence.

Enfin BOLDYREV (V-11) constate que le dopage de l'oxalate par des cations étrangers de valence supérieure, contrôlé par R.P.E., entraîne une diminution systématique de la vitesse.

On doit encore à BOLDYREV (V-11 ; V-12) l'analyse des défauts de structure de l'oxalate d'argent par des mesures combinées de conductivité et de diffusion d'éléments marqués. Du résultat de ces mesures (figure V-1) l'auteur conclue à l'existence de défauts de FRENKEL.



Variations du coefficient de diffusion $\frac{D}{D_0}$ des ions Ag^+ (courbe 1), de la conductivité $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ (courbe 2) et de la vitesse de décomposition thermique à 120°C $\frac{K}{K_0}$ (courbe 3) de l'oxalate d'argent (unités relatives), en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} ajoutés dans le réseau de l'oxalate d'argent.

figure V-1 d'après BOLDYREV (réf. V-11)

Des cations interstitiels sont associés à des lacunes cationiques ; l'existence de défauts de même nature a été prouvée dans un certain nombre d'halogénures métalliques dont les halogénures d'argent, mais la conductivité de ces sels est nettement plus élevée que la conductivité de l'oxalate d'argent. BOLDYREV a tenté d'explicitier le rôle de ces défauts de FRENKEL dans le mécanisme de la réaction.

Les observations expérimentales que nous venons de résumer ont permis l'élaboration progressive d'un mécanisme réactionnel. Les auteurs font tous référence à l'existence de deux processus successifs au cours de la réaction : germination et croissance ; leur interprétation se rapporte généralement à la première phase de germination. Nous allons présenter en détail le modèle réactionnel de LEIGA (V-3) qui est le plus récent et aussi le plus élaboré puisqu'il tient compte de tous les travaux antérieurs.

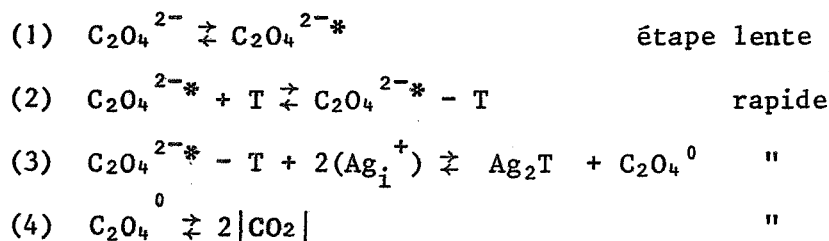
Le modèle s'appuie sur deux hypothèses de base :

- les cations interstitiels (Ag_i^+) mis en évidence par BOLDYREV sont de meilleurs accepteurs d'électrons que les cations Ag^+ qui occupent une position normale du réseau.

- les anions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ échangent leurs électrons avec les cations interstitiels après être passés par un état excité $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})^*$ lié à l'existence d'excitons dans le réseau de l'oxalate.

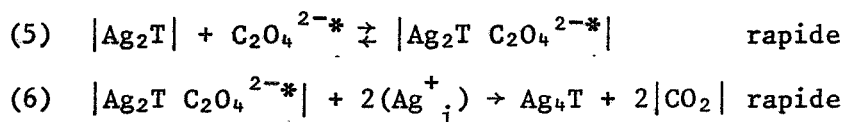
La création de ces excitons est l'étape la plus lente du mécanisme.

La formulation complète du mécanisme réactionnel par son auteur est la suivante :



Ce mécanisme suppose donc l'existence de pièges T dont le rôle est de "stabiliser les germes et d'empêcher la réaction inverse". La nature de ces pièges n'est pas précisée : il peut s'agir "d'impuretés ou d'imperfections du cristal".

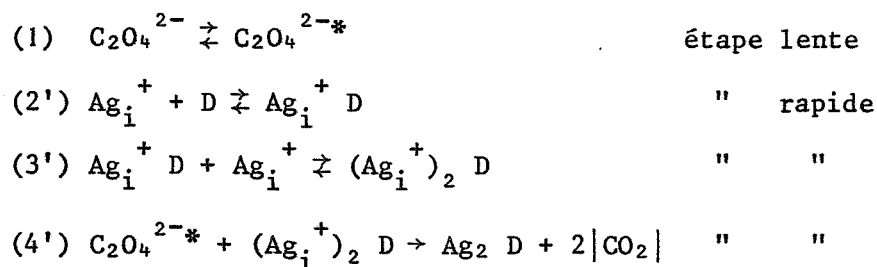
Ce processus correspond en fait à une phase d'initiation de la réaction qui peut progresser ensuite en tenant compte des nouveaux pièges formés Ag_2T :



etc...

Suivant ce modèle, la présence de défauts adsorbés donneurs D ou accepteurs A d'électrons se traduit de la façon suivante :

- Impuretés donneurs :



etc...

L'étape limitante demeure l'étape de formation de l'exciton. Le rôle des défauts donneurs qui accélèrent la réaction intervient donc uniquement dans la phase croissance par abaissement de la barrière d'activation.

- Impuretés acceptrices :

- (1) $C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons C_2O_4^{2-*}$ étape lente
- (2) $C_2O_4^{2-*} + A \rightleftharpoons |C_2O_4^{2-*} - A|$ " rapide
- (3) $|C_2O_4^{2-*} - A| + 2(Ag_i^+) \rightarrow |Ag_2-A| + 2|CO_2|$ étape lente
- etc...

Le processus comporte deux étapes lentes : production de l'exciton et échange électronique, c'est-à-dire que l'on aurait à faire à un cas de cinétique mixte. Les défauts accepteurs qui ralentissent la réaction interviennent dans la phase germination par une augmentation de la barrière d'activation ; leur présence s'accompagne d'une modification du régime cinétique $\lambda(t)$.

Cette interprétation est en accord avec les valeurs déterminées pour l'énergie d'activation apparente dont la précision est malheureusement très médiocre.

Nous pensons que ce mécanisme réactionnel peut être amélioré en utilisant le symbolisme des éléments de structure pour les espèces actives à la surface du cristal. Cette écriture est plus rigoureuse et moyennant un certain nombre d'hypothèses de calcul elle présente l'avantage de permettre un traitement quantitatif. Cette absence de rigueur du formalisme fait que le mécanisme de LEIGA explicite seulement la décomposition des cations interstitiels et d'une quantité équivalente d'anions, mais pas la dégradation du cristal complet.

Une autre amélioration possible est de mieux préciser la nature des pièges A et D dans les cas simples.

Enfin l'hypothèse de l'existence d'excitons n'a pas, contrairement aux cations interstitiels, un appui expérimental très sûr. Aussi nous pensons pouvoir nous en passer. L'état excité de l'ion $C_2O_4^{2-}$ ressemble plus à un complexe activé au sens d'EYRING (V-13) qu'à une espèce intermédiaire définie.

V-2 - Etude de la décomposition isotherme

Nous avons montré l'impossibilité d'observer la décomposition isotherme de l'oxalate d'argent au microcalorimètre CALVET (chapitre II-1). Les résultats des mesures présentées dans ce paragraphe ont donc été obtenus par Analyse Thermogravimétrique sur des échantillons de masse 10 mg dans des conditions quasi isobares.

Le produit de référence ou produit (I) désigne les échantillons d'oxalate d'argent obtenus à partir de solution stoéchiométrique de nitrate d'argent et d'acide oxalique. Les produits (II) et (III) représentent les échantillons préparés à partir de solution contenant respectivement un excès d'acide oxalique ou de nitrate d'argent.

Nous présentons successivement les résultats expérimentaux de la décomposition isotherme de l'oxalate d'argent de référence (I) puis des échantillons (II) et (III). L'essentiel des mesures porte sur le produit de référence. L'étude de la réactivité des échantillons (II) et (III) est beaucoup plus sommaire.

V-2-1 - Décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I)

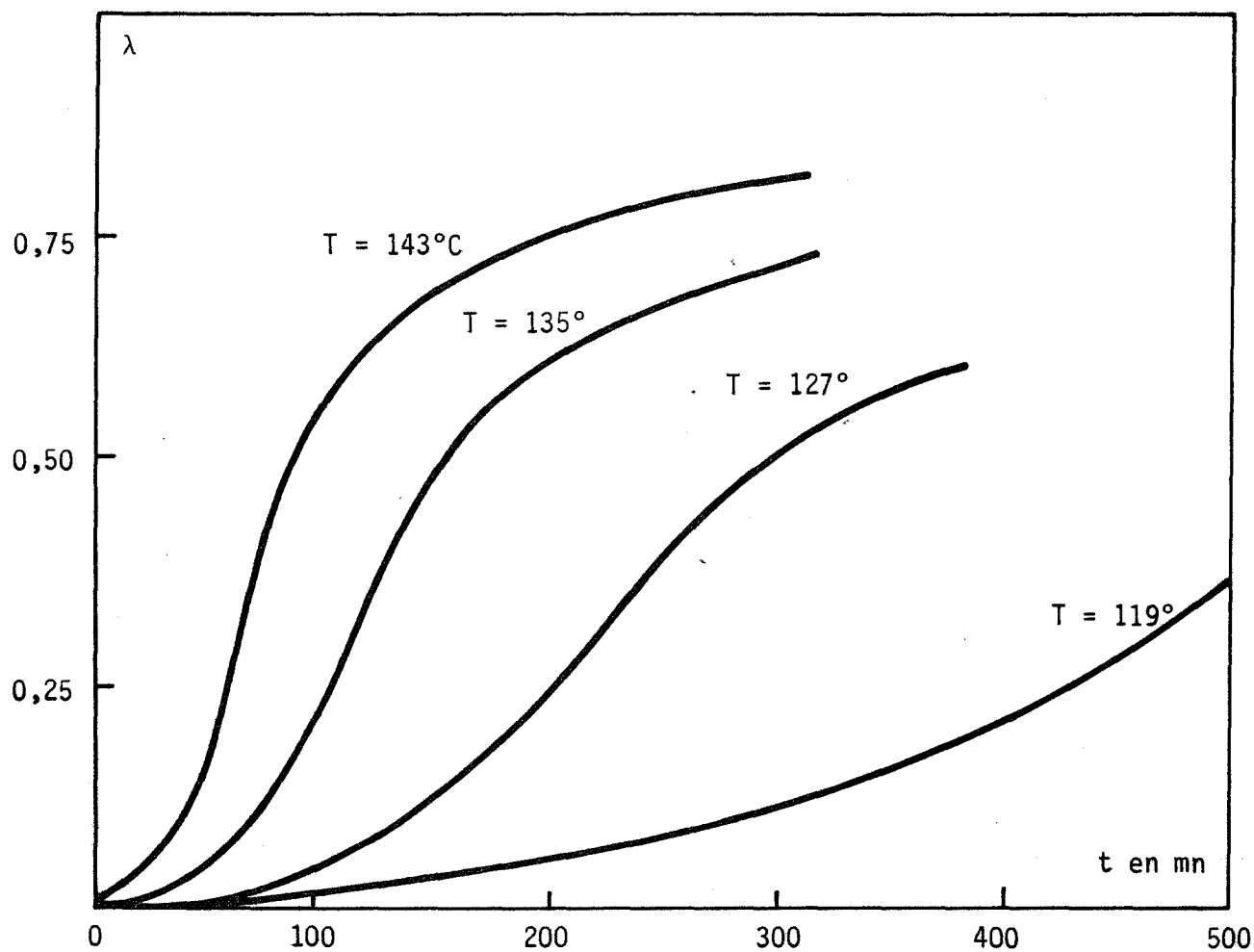
V-2-1-1 - Décomposition en atmosphère inerte - Influence de P_{CO_2}

Les gaz inertes sont sans influence appréciable sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent. Nos résultats sont en contradiction sur ce point avec ceux de BIRO-SUGAR (V-14) ; nous en donnerons une interprétation au paragraphe V-4.

Le gaz carbonique qui est le gaz de la réaction n'a pas lui non plus d'influence significative sur la vitesse.

Les courbes degré d'avancement en fonction du temps $\lambda(t)$ ainsi obtenues ont une allure sigmoïdale classique avec un point d'inflexion situé vers 35 % (figure V-2). Elles obéissent assez bien à la loi de PROUT-TOMPKINS (V-15) :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{k}{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2\lambda_i - \lambda}}$$



Influence de la température sur la décomposition de l'oxalate d'argent sous vide

figure V-2

où λ_i est le degré d'avancement correspondant au point d'inflexion ; soit $\lambda_i = 0,35$.

Cette loi explicite théoriquement un processus de germination en chaînes avec interruption des chaînes. La constante de vitesse est aussi le facteur de branchement des germes, c'est-à-dire le nombre de germes dN créés par un germe pendant l'unité de temps :

$$k = \frac{1}{N} \frac{dN}{dt}$$

En fait, on doit à un artifice de calcul l'expression de la loi $\lambda(t)$ ou $v(\lambda)$. La constante λ_i est une grandeur expérimentale qui n'a pas de signification physique. D'autre part la loi obtenue n'a pas de sens pour des valeurs du degré d'avancement supérieures à $2\lambda_i$ (au-delà de 70 % dans notre cas).

La loi de PROUT-TOMPKINS est directement issue de la loi exponentielle de germination. L'intérêt de cette loi est de permettre le contrôle de la constante de vitesse dans un domaine d'avancement plus étendu que celui de la loi exponentielle simple.

La figure V-3 montre la correspondance entre la loi de PROUT-TOMPKINS et la courbe expérimentale $v(\lambda)$.

V-2-1-2 - Influence de la température

Les courbes degré d'avancement en fonction du temps se déforment de façon affine quand la température de la réaction évolue (fig. 5-2). Le rapport d'affinité $K_{T_o, T}$ représente le rapport des vitesses mesurées aux températures T et T_o pour un même degré d'avancement :

$$K_{T_o, T} = \left(\frac{V(T)}{V(T_o)} \right)_{\lambda}$$

La figure V-4 montre que le rapport d'affinité obéit de façon satisfaisante à la loi d'ARRHENIUS.

$$\ln K_{T, T_o} = K_o - \frac{E_A}{RT}$$

La valeur de l'énergie d'activation apparente ainsi déterminée E_A est :

$E_A \approx 27,5 \text{ kcal/mole}$

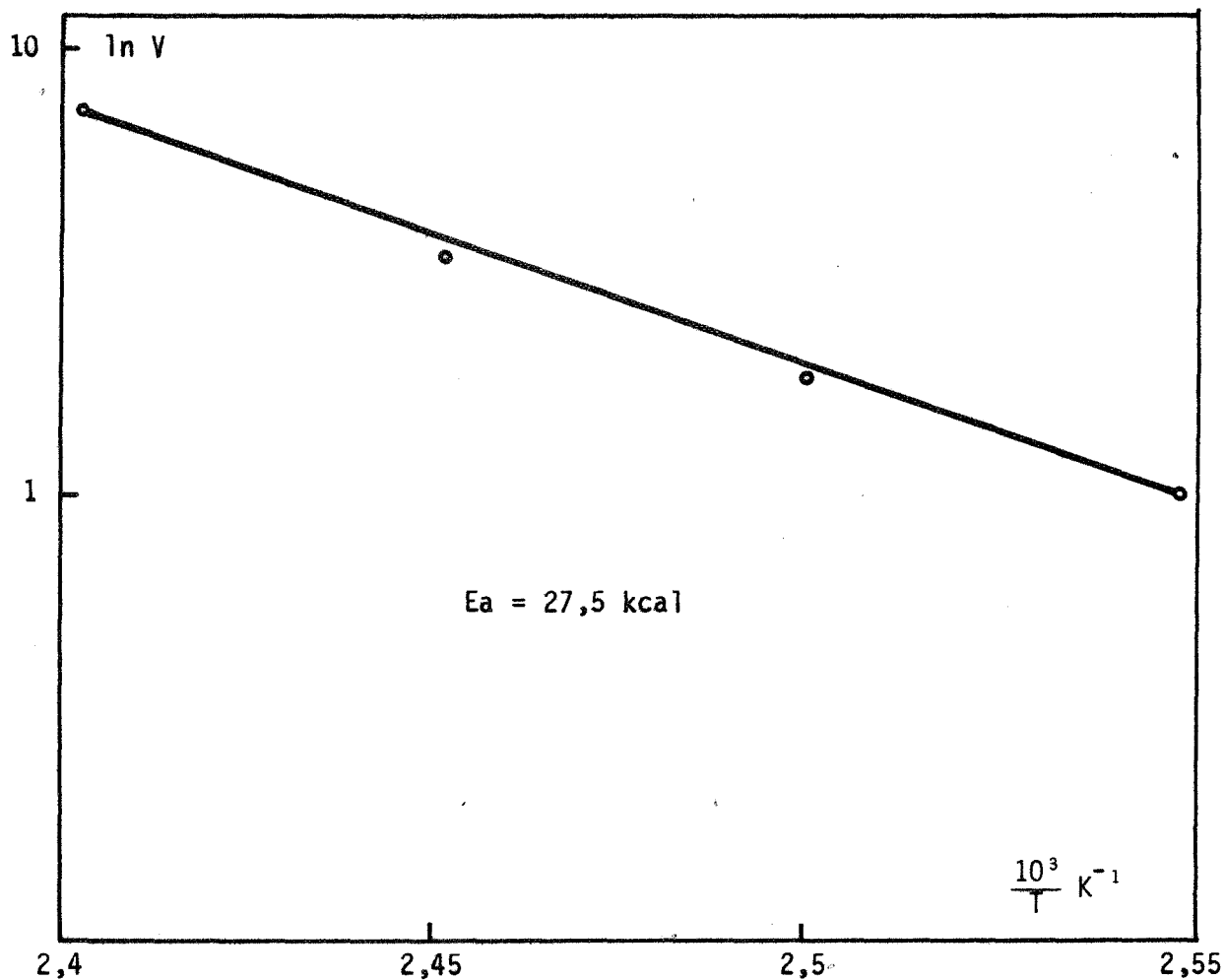


figure V-4

Influence de la température sur la vitesse de décomposition de $Ag_2C_2O_4$ (I) en coordonnées d'ARRHENIUS.

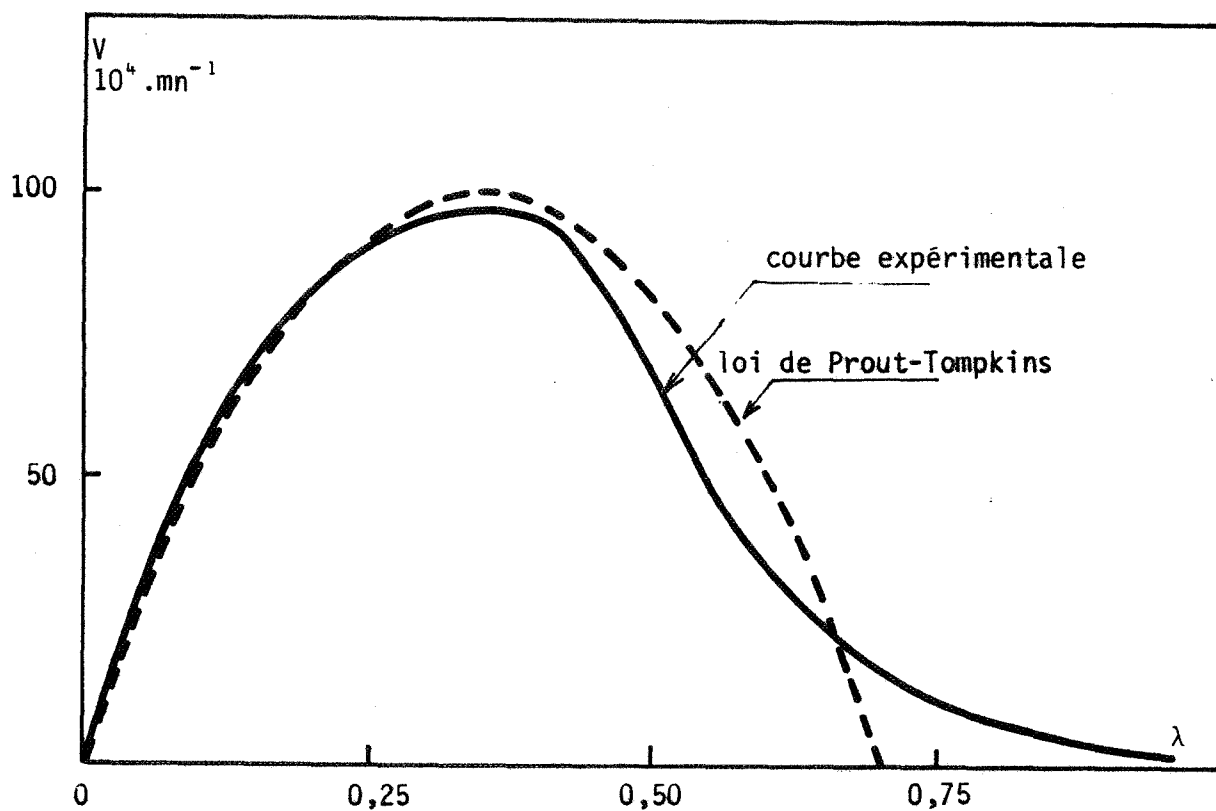


figure V-3

Comparaison des courbes expérimentales ($V(\lambda)$) et de la loi de PROUT-TOMPKINS pour la décomposition de $Ag_2C_2O_4$ (I)

Cette énergie d'activation est évidemment indépendante du degré d'avancement sur toute l'étendue où l'affinité des courbes d'évolution est conservée.

Si on fait entrer cette valeur de E_A dans la loi de PROUT-TOMPKINS, on peut déterminer la constante de vitesse k_o de l'expression :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{k_o \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2\lambda_i - \lambda}}$$

Pour $\lambda = \lambda_i = 0,35$, $\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)_{\lambda_i} \approx 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ à $T = 416 \text{ K}$.

Donc

$$k_o \approx 1,35 \cdot 10^{13} \text{ mn}^{-1}$$

Finalement à un degré d'avancement donné la vitesse de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v_\lambda = 1,35 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{27,5}{RT}\right) \cdot F(\lambda)$$

où $F(\lambda)$ est une fonction du degré d'avancement qui est assez bien rendue par l'expression

$$F(\lambda) = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{0,7 - \lambda}}$$

V-2-1-3 - Influence des gaz réducteurs

Nous avons vérifié que l'hydrogène et plus généralement des vapeurs réductrices c'est-à-dire les donneurs d'électrons, accélèrent la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent (I) à 143°C . La figure V-5 montre l'effet de l'hydrogène et du benzaldéhyde sous pression réduite sur la courbe degré d'avancement en fonction du temps. Le benzaldéhyde est un réducteur énergétique facilement oxydé en acide benzoïque.

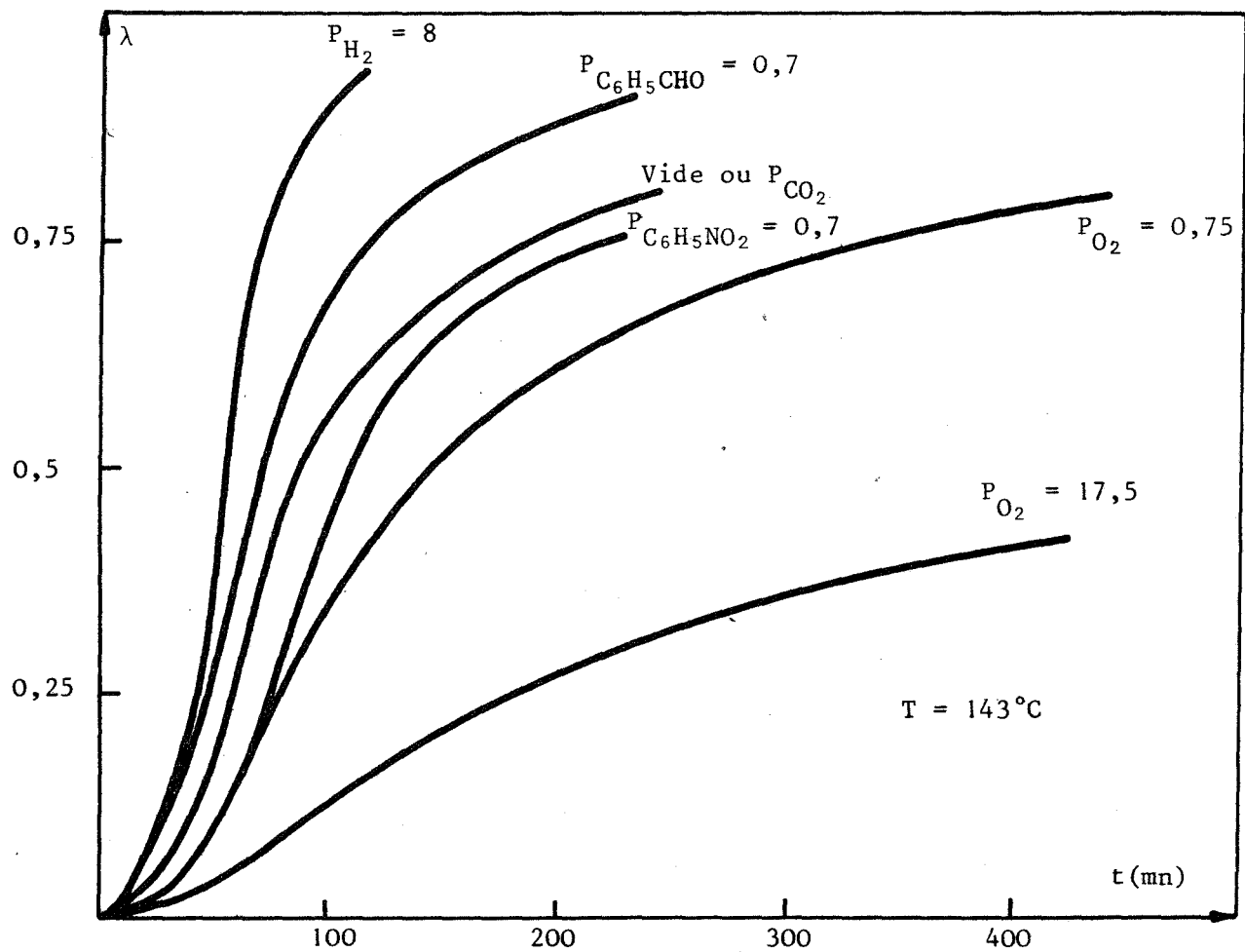


figure V-5

Influence de l'atmosphère gazeuse sur la décomposition de l'oxalate d'argent.

Il est difficile d'établir de fortes pressions de benzaldéhyde car sa température d'ébullition est élevée (179°C) et sa tension de vapeur reste faible pour les températures auxquelles il est possible de thermostatier l'enceinte du réacteur. D'autre part les vapeurs lourdes de benzaldéhyde s'adsorbent fortement sur les parois du réacteur et il est très difficile de les éliminer ensuite. Aussi l'étude détaillée de l'influence d'un gaz réducteur a été réalisée avec l'hydrogène.

Quand la pression d'hydrogène augmente les courbes degré d'avancement en fonction du temps $\lambda(t)$ ou leurs dérivées $\frac{d\lambda}{dt} = f(\lambda)$ ne demeurent pas affines entre elles (figure V-6).

Cette déformation complique l'exploitation des courbes $v(P_{H_2})$.

Pour des degrés d'avancement inférieurs à 10 % la vitesse augmente continuellement avec la pression d'hydrogène ; au delà l'hydrogène a un effet plus complexe qui est fonction du degré d'avancement.

Bien entendu, ni la loi de PROUT-TOMPKINS, ni aucune autre loi formelle ne rendent compte des courbes expérimentales obtenues pour la décomposition en présence d'hydrogène. La non-affinité des courbes d'évolution diminue l'intérêt de l'analyse isobare isotherme de la réaction.

V-2-1-4 - Influence des gaz oxydants

La figure V-5 montre l'effet de ralentissement de l'oxygène et du nitrobenzène sur la décomposition de l'oxalate d'argent (I) à 143°C. Le nitrobenzène est un accepteur qui est facilement réduit en aniline. L'emploi des vapeurs de nitrobenzène présente les mêmes difficultés que le benzaldéhyde. L'oxygène a donc été choisi pour étudier en détail l'influence d'un gaz oxydant.

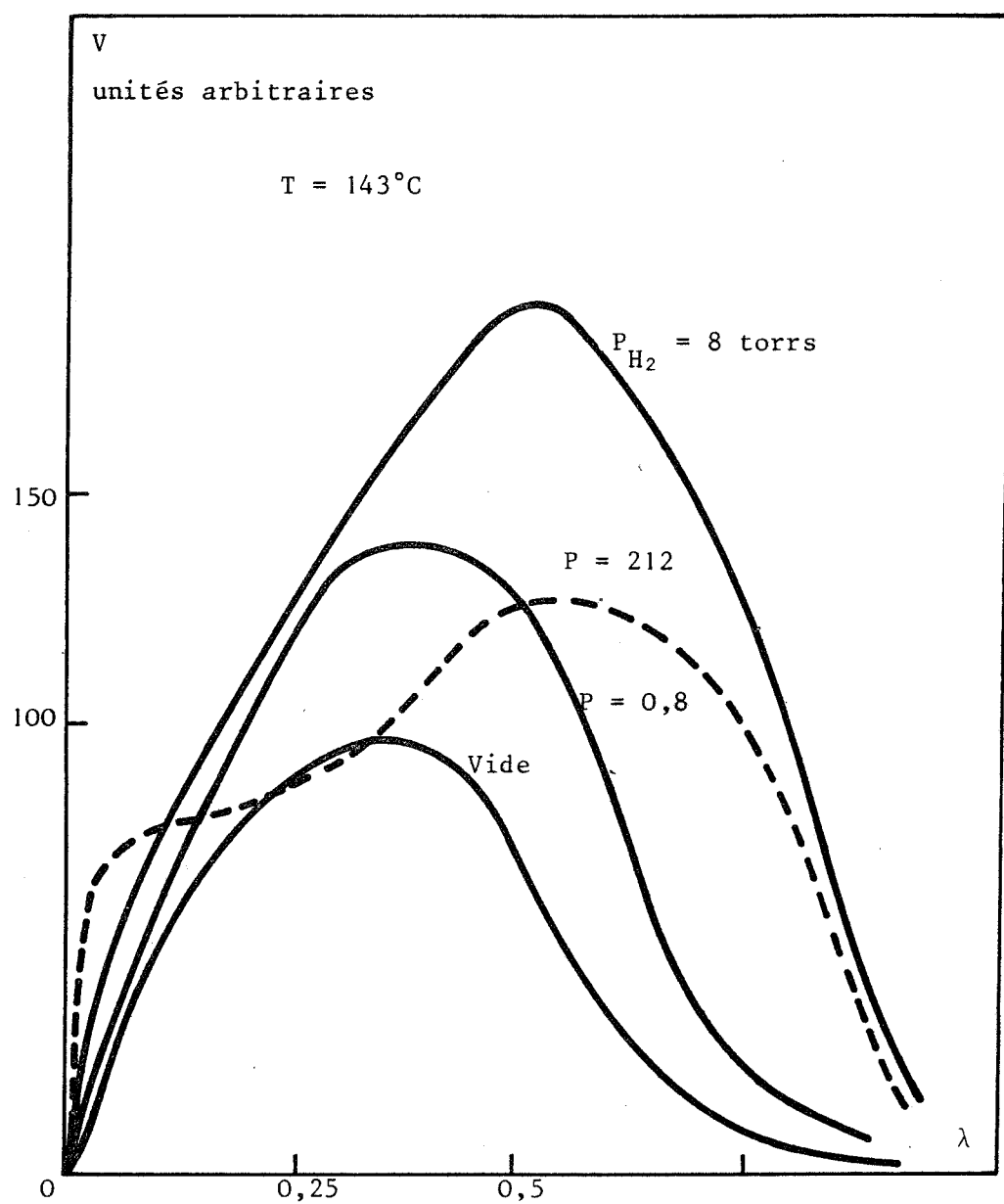


figure V-6

Influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de
décomposition de l'oxalate d'argent

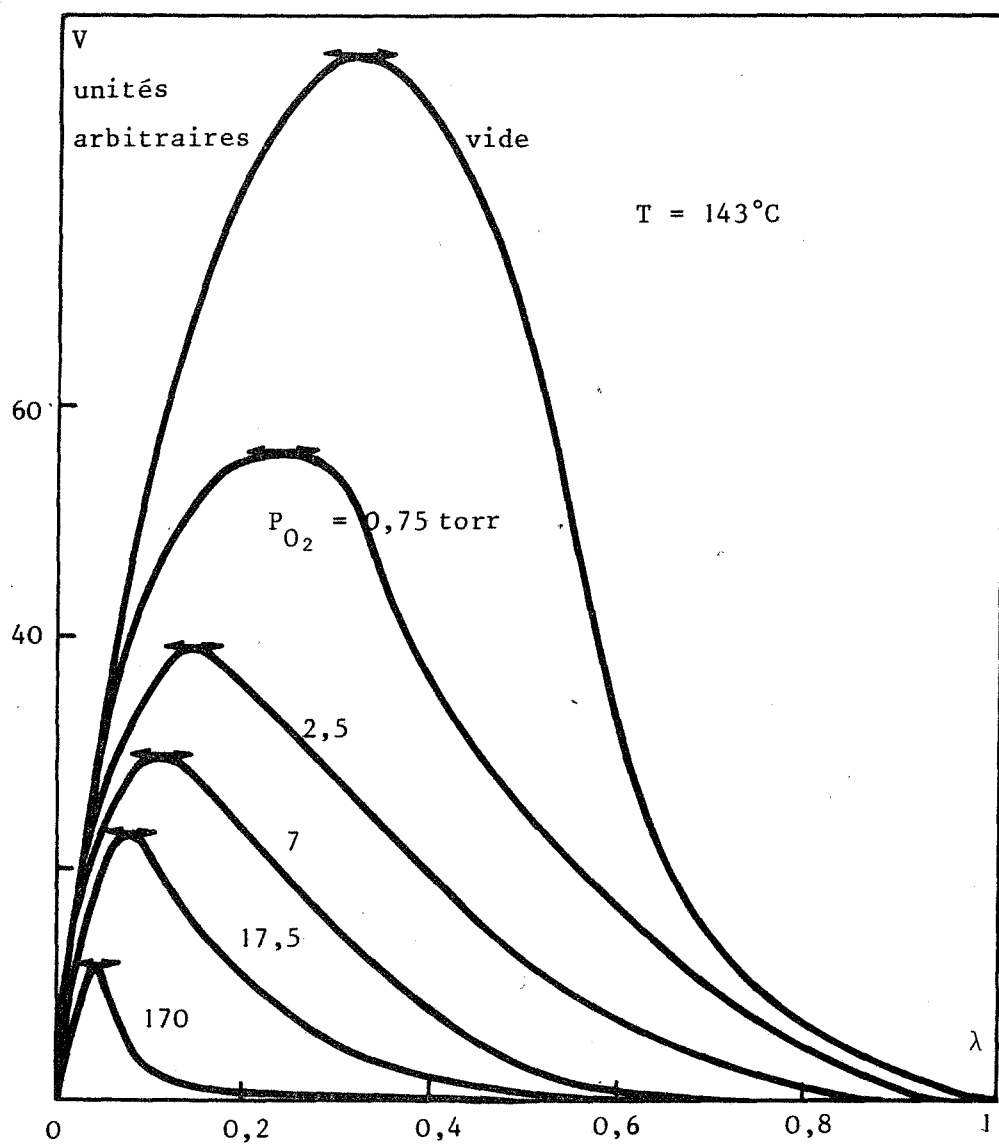


figure V-7

Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de
décomposition de l'oxalate d'argent

De la même façon que l'hydrogène la présence d'oxygène dans le réacteur déforme les courbes $\lambda(t)$ sans conserver leur affinité (figure V-7). Quand la pression d'oxygène augmente, la vitesse maximale de la réaction est atteinte pour des degrés d'avancement de plus en plus faibles. L'exploitation des courbes vitesse-pression d'oxygène n'est donc pas simple, même si la vitesse décroît continuellement avec cette pression quel que soit le degré d'avancement choisi.

La figure V-8 donne l'influence de la pression des gaz oxydants et réducteurs sur la vitesse de la réaction dans le système de coordonnées réduites

$$\frac{V}{V_M} = f(\lambda) \quad , \quad \text{où } V_M \text{ est la vitesse maximale de la réaction.}$$

Cette représentation montre bien le déplacement de la position du maximum de vitesse avec la nature et la pression du gaz de l'atmosphère.

V-2-2 - Décomposition des échantillons d'oxalate d'argent (II) et (III)

Les facteurs qui déterminent "l'histoire" d'un solide tels que son mode de préparation, les conditions du vieillissement, etc..., ont en général une influence sur sa vitesse de décomposition. Dans le cas de l'oxalate d'argent cette influence est tout à fait exemplaire.

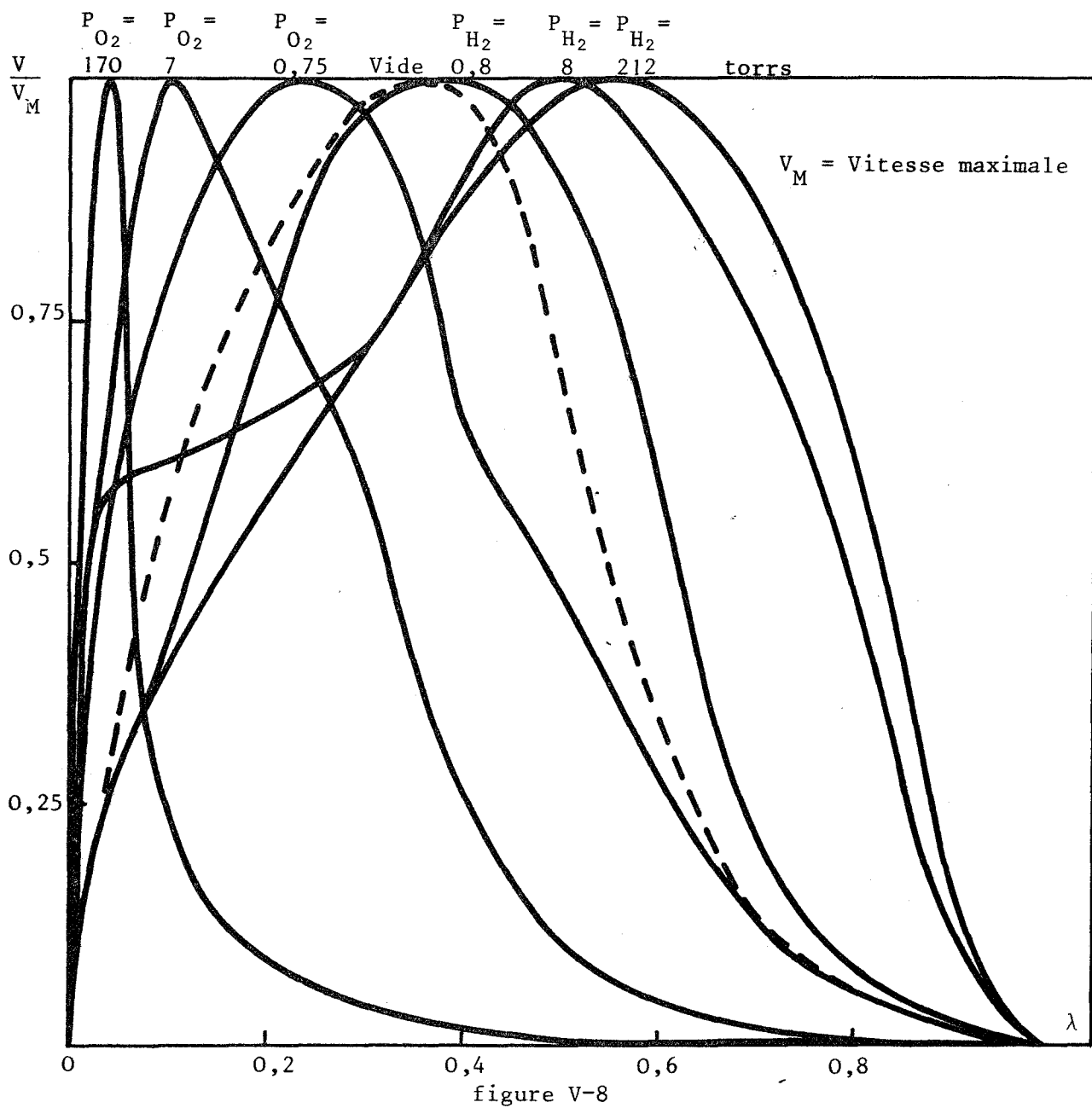
La figure V-9 représente les courbes degré d'avancement en fonction du temps pour nos trois échantillons préparés à partir de solutions de normalité différente. La vitesse de décomposition diminue dans l'ordre des échantillons (II) - (I) - (III). Cet ordre correspond à une diminution de la concentration en acide oxalique et à une augmentation de la concentration en nitrate d'argent dans la solution-mère.

Nous avons montré au chapitre II-2 que l'analyse des trois types d'échantillons permet de les distinguer de la façon suivante :

- la morphologie des cristaux des échantillons (II) et (III) est identique ; leur taille est beaucoup plus petite que les cristaux des échantillons (I). La surface spécifique évolue en sens inverse :

$$s_{(II)} \approx s_{(III)} > s_{(I)}$$

- le taux d'impuretés NO_3^- croît dans l'ordre des préparations (II) - (I) - (III). La vitesse de décomposition décroît dans le même ordre.



Influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent en coordonnées réduites

Il y a donc corrélation entre la vitesse de décomposition et la pollution des échantillons par les ions nitrate.

L'étendue de la surface et la forme des cristaux interviennent de façon mineure sur la vitesse.

La déformation des courbes d'évolution avec la préparation ne conserve pas l'affinité (figure V-10) ; le maximum de vitesse de la réaction est situé à des degrés d'avancement de plus en plus petits avec l'excès de nitrate d'argent dans la solution-mère. Simultanément la loi de PROUT-TOMPKINS qui rend compte de la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I) dans un domaine d'avancement étendu, n'est plus acceptable pour les produits (II) et (III). La figure V-10 montre que pour $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (II) la correspondance est mauvaise pour les degrés d'avancement inférieurs à 30 %, et pour $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (III) la loi est inadaptée sur l'ensemble de la courbe.

Nous avons mesuré l'influence de l'hydrogène et de l'oxygène sur la vitesse de décomposition des échantillons (II) et (III). Qualitativement l'hydrogène accélère et l'oxygène ralentit la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (II), comme pour le produit (I), (figure V-11). L'affinité des courbes d'évolution en fonction de la pression n'est pas conservée. Suivant le degré d'avancement choisi pour mesurer la vitesse, l'influence de ces gaz est plus ou moins forte que pour le produit (I).

Pour $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (III) une pression d'oxygène faible (< 5 torrs) ne ralentit pas la réaction tant qu'un certain degré d'avancement n'est pas atteint (figure V-12). Mais la réaction présente alors une période d'induction importante (140 mn à $P_{\text{O}_2} = 4,3$ torrs et $T = 143^\circ\text{C}$). Le temps de latence est négligeable pour les autres mesures. Pour des pressions plus élevées, l'oxygène retrouve son influence inhibitrice habituelle.

L'hydrogène a une influence catalytique considérable sur les échantillons $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (III).

Suivant sa préparation, l'oxalate d'argent présente donc une "sensibilité" différente à l'atmosphère gazeuse. On peut en conclure qu'il y a une interaction entre les "défauts internes" du solide qui sont fonction de la préparation et les "défauts de surface" induits par l'atmosphère gazeuse. L'influence complexe de ces différents paramètres ne permet pas de proposer une interprétation uniquement à partir des résultats de l'analyse isotherme de la réaction.

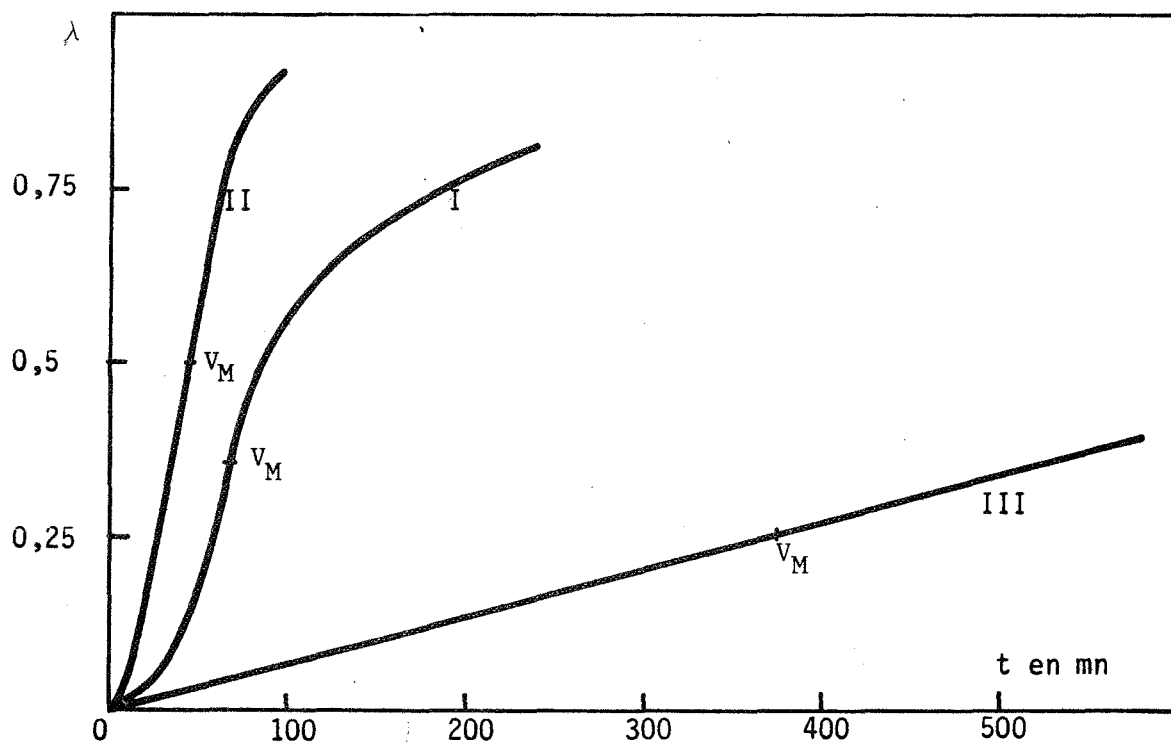


figure V-9

Influence de la préparation sur la décomposition sous vide de l'oxalate d'argent
(v_M situe le degré d'avancement où la réaction a atteint sa vitesse maximale)

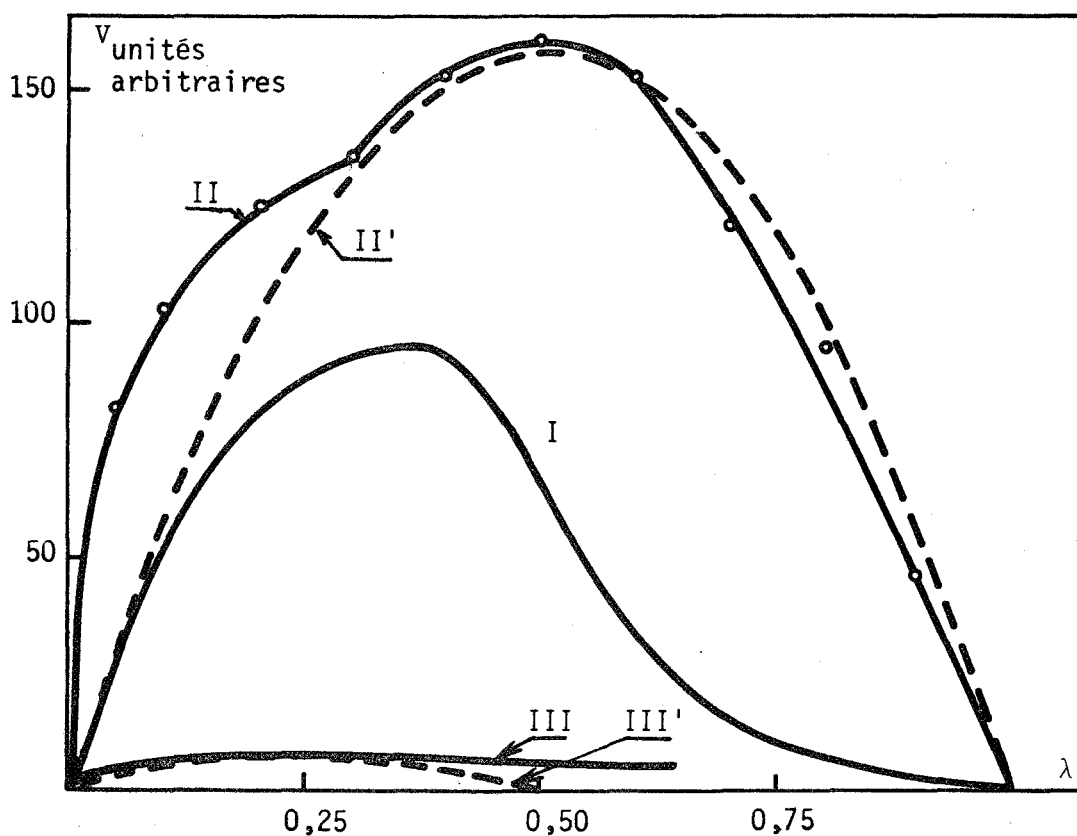
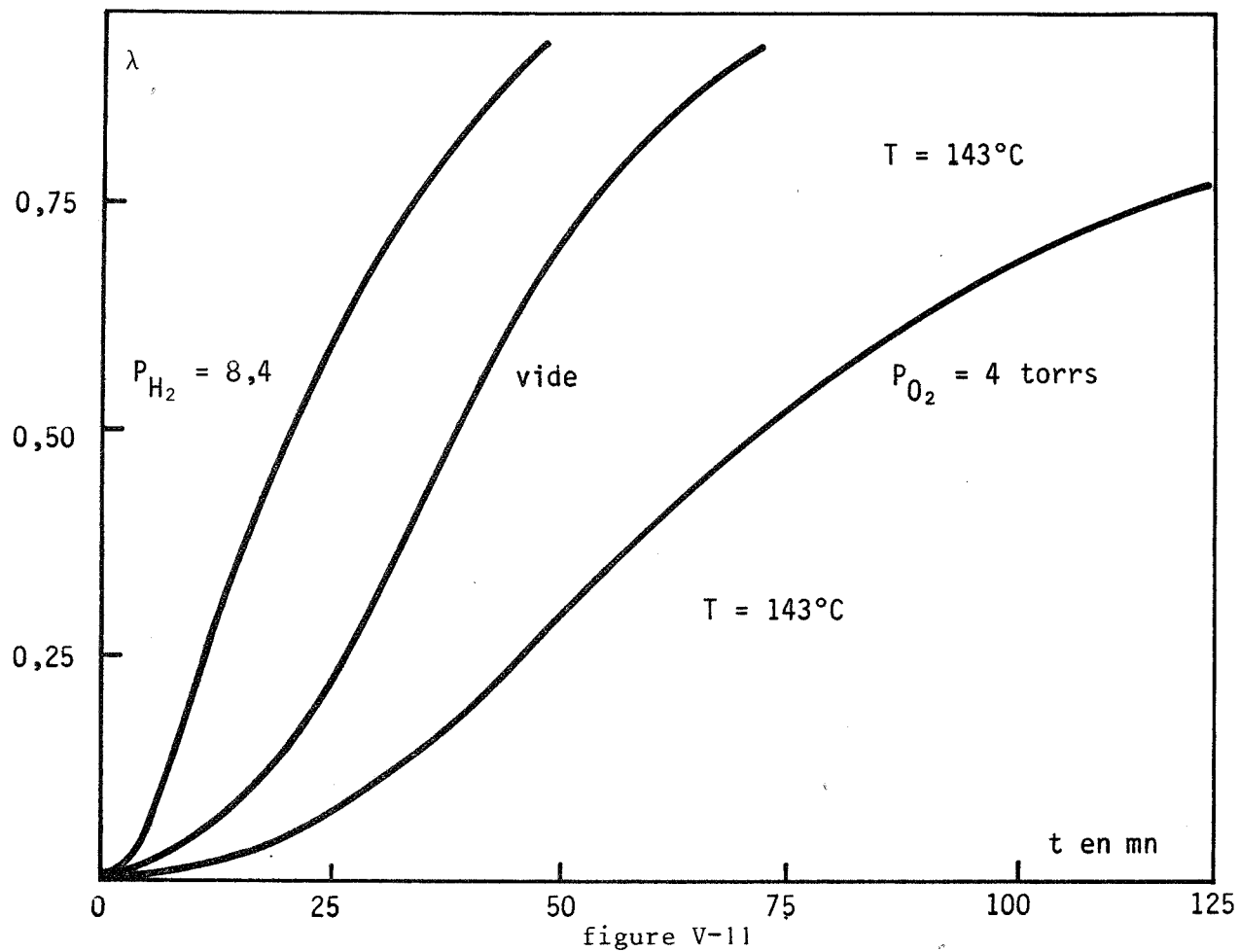


figure V-10

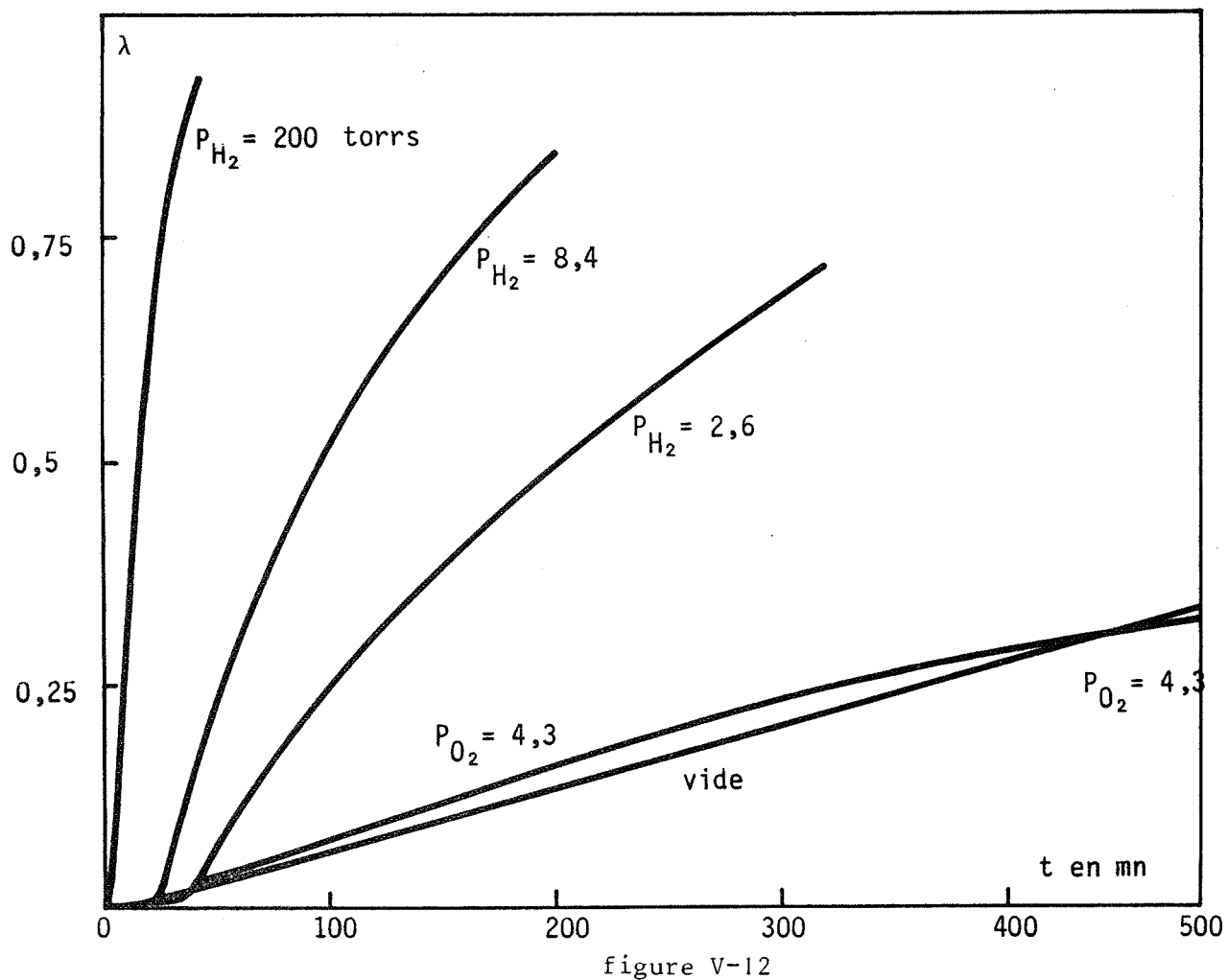
Influence de la préparation sur la vitesse de décomposition sous vide
de l'oxalate d'argent

- Compatibilité avec la loi de PROUT-TOMPKINS, II' et III' sont les courbes
calculées à partir de cette loi

- I Produit de référence : $0,4 \text{ mg NO}_3^-/\text{g Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- II $0,1 \text{ mg NO}_3^-/\text{g Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- III $2,8 \text{ mg NO}_3^-/\text{g Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$



Influence de l'hydrogène et de l'oxygène sur la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ II



Influence de l'hydrogène et de l'oxygène sur la décomposition de l'oxalate d'argent III

V-3 - Etude de la décomposition non isotherme

Nous avons procédé à l'Analyse Thermique Différentielle des trois échantillons d'oxalate d'argent, sous des atmosphères variées. Nous avons choisi l'Analyse Thermique Différentielle de préférence à l'Analyse Thermogravimétrique en programmation de température parce que la connaissance des effets thermiques d'une réaction peut apporter des renseignements complémentaires à la détermination des seuls effets massiques.

La masse des échantillons utilisés est voisine de 4 mg. La vitesse de chauffage choisie est de $10^{\circ}/mn$; ce paramètre modifie la valeur absolue des températures caractéristiques du pic A.T.D. mais n'a pas d'influence importante sur la forme de l'enregistrement.

Dans le chapitre II-4, nous avons montré que l'aire du pic ATD n'est pas fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse. Les différents gaz étudiés ont donc exclusivement une influence sur la cinétique de la réaction.

Pour préciser cette influence nous serons amené à décrire les pics ATD de façon détaillée et à étudier l'évolution de deux paramètres importants qui sont la température initiale T_i de la réaction (point B défini par les normes I.C.T.A. (réf. V-16)) et la température T_s du sommet du pic (point C d'après les mêmes normes). La température initiale de la réaction T_i est mesurée en évaluant le point où la courbe ATD s'écarte de la ligne de base.

V-3-1 - Décomposition de $Ag_2C_2O_4$ (I) : Influence des différents gaz

La figure V-13 montre l'influence de différents gaz sur le pic ATD de décomposition de $Ag_2C_2O_4$ (I). La réaction en présence d'un gaz inerte (Helium-Argon) donne sensiblement le même enregistrement que sous une pression réduite de gaz carbonique. Le pic est unique et ne présente pas d'épaulement. Il faut remarquer que le signal ATD est très atténué quand on opère sous basse pression (< 2 torrs) et que pour des pressions inférieures à 1 torr, ce signal n'existe plus du tout.

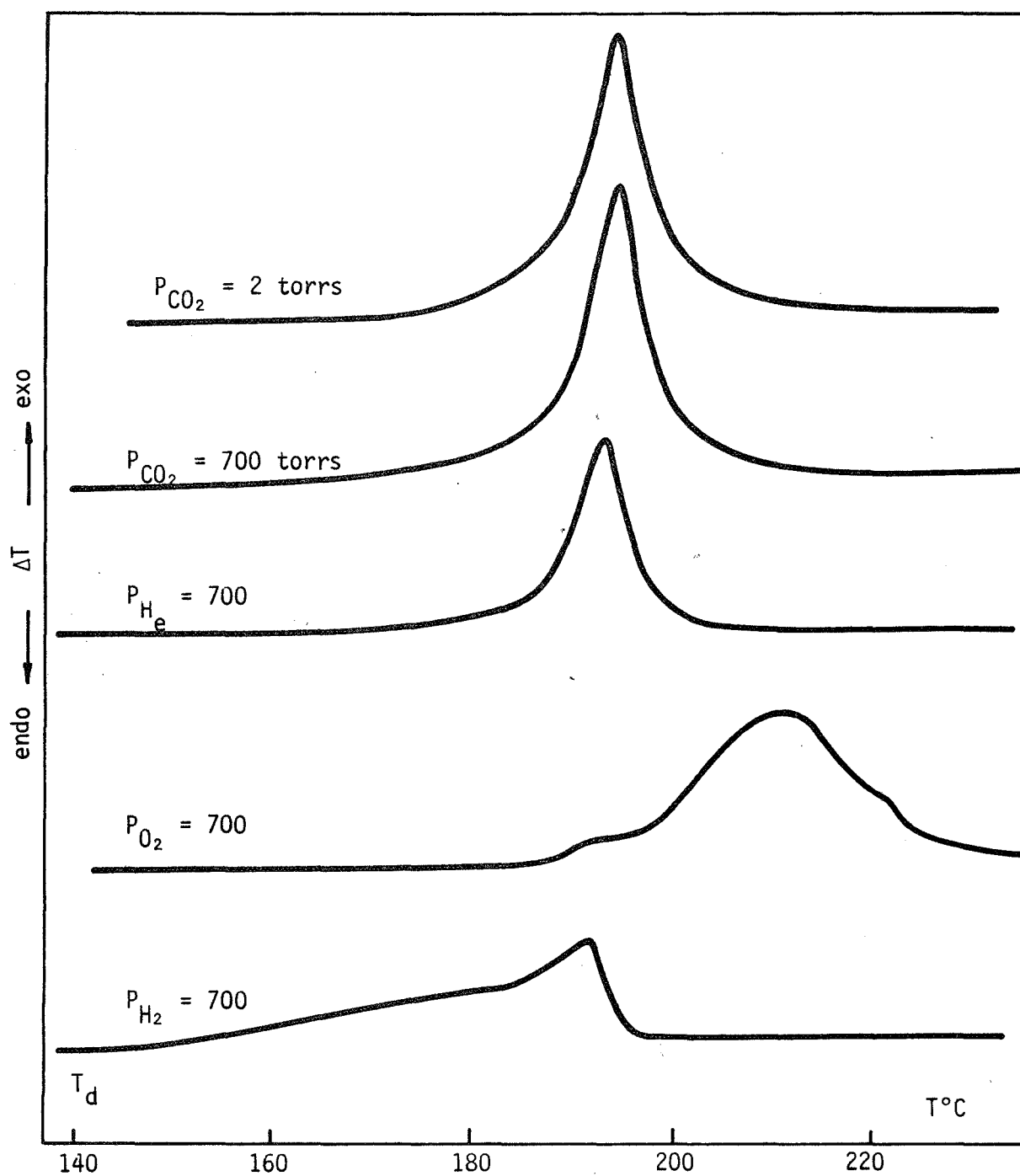


figure V-13

Analyse thermique différentielle de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Influence de l'atmosphère gazeuse sur l'effet thermique
- Vitesse de montée en température $600^\circ/\text{h}$

L'influence du gaz carbonique sur la vitesse de la réaction est négligeable bien qu'elle existe dans les premiers instants de la réaction.

Une forte pression d'oxygène modifie considérablement la forme de la courbe ATD. Deux épaulements apparaissent tandis que les températures caractéristiques T_i et T_s augmentent. La figure V-14 traduit l'évolution du pic ATD pour trois pressions d'oxygène et l'apparition des épaulements aux pressions élevées.

L'hydrogène déplace considérablement la température caractéristique T_i tandis que T_s est peu affectée. Un épaulement apparaît sur la courbe. La figure V-15 montre l'évolution du pic ATD pour trois pressions d'hydrogène.

D'une façon qualitative, l'analyse thermique différentielle de la réaction est conforme à l'analyse thermogravimétrique isotherme ; la réaction est plus facile en présence d'hydrogène (T_i plus faible) qu'en présence d'un gaz inerte et a fortiori en présence d'oxygène.

La figure V-16 illustre la continuité de l'influence de ces gaz sur les paramètres T_i et T_s . La saturation de l'influence catalytique de l'hydrogène déjà observée en analyse isotherme, est confirmée par les courbes $T_i(P_{H_2})$ et $T_s(P_{H_2})$.

Enfin les pics ATD obtenus en présence d'hydrogène ou d'oxygène apparaissent comme la superposition de deux ou trois pics élémentaires selon le cas. La réaction en présence de ces gaz pourrait donc s'interpréter comme la superposition de plusieurs processus décalés. Les enregistrements obtenus en Analyse Thermique Différentielle sont plus significatifs sur ce point que les résultats de l'analyse isotherme.

V-3-2 - Décomposition des échantillons d'oxalate d'argent (II) et (III)

L'enregistrement ATD de la décomposition des échantillons d'oxalate d'argent (II) et (III) est plus complexe que pour le produit (I), sous pression de gaz carbonique. La courbe ATD de l'échantillon (II) présente un léger épaulement (figure V-17), tandis que celle de l'échantillon III est une succession de vagues qui s'étalent sur une grande plage de température (figure V-17).

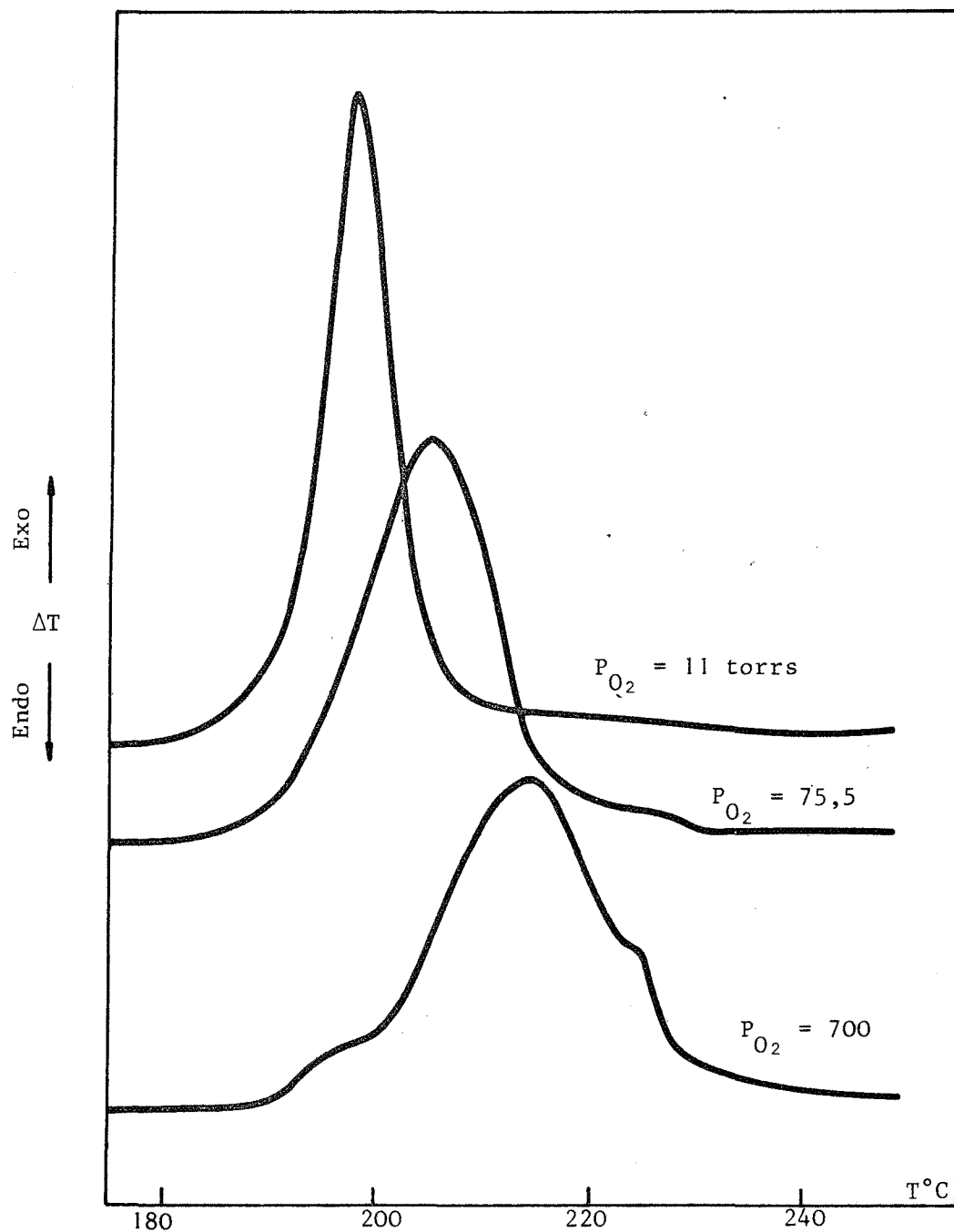


figure V-14

Analyse thermique différentielle de la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Influence de la pression d'oxygène sur l'effet thermique
- Vitesse de montée en température $600^\circ/\text{h}$

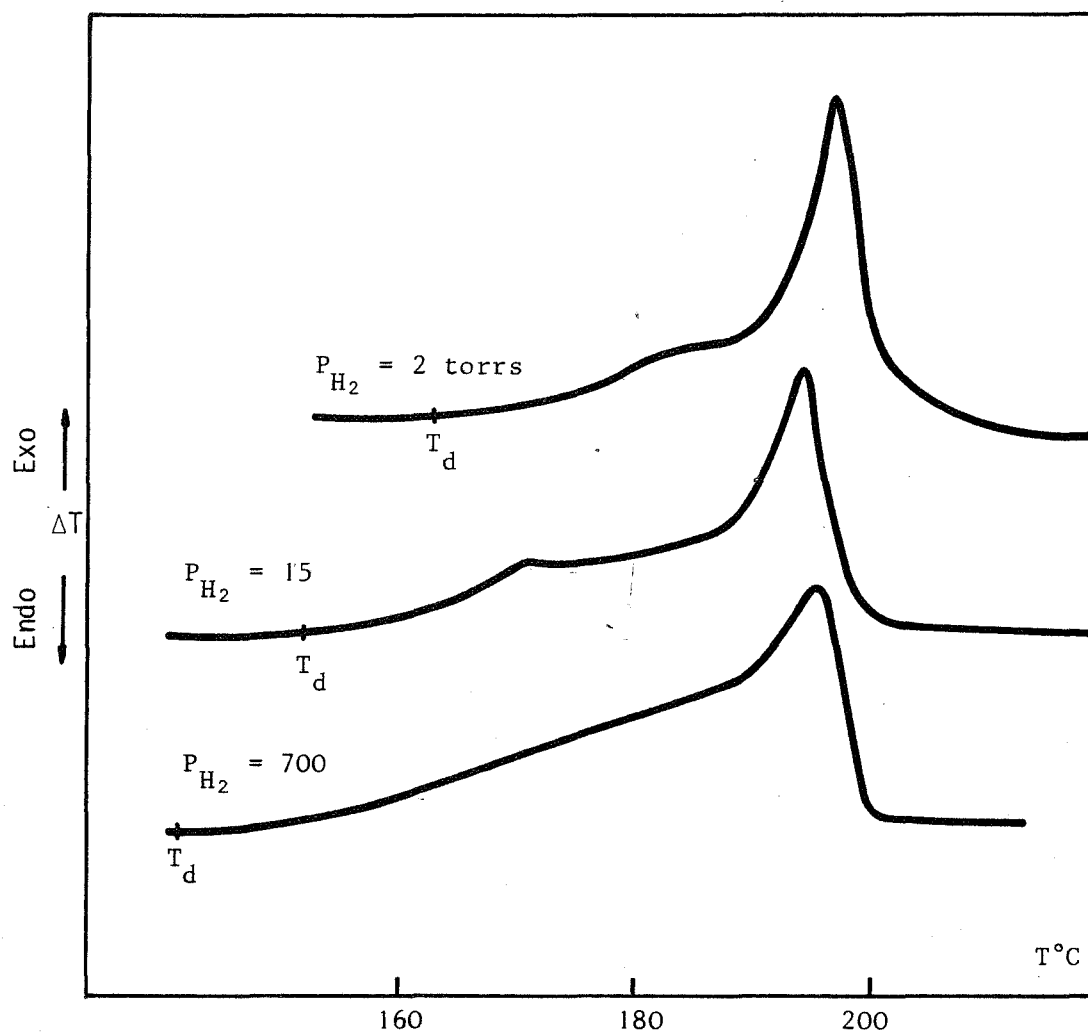
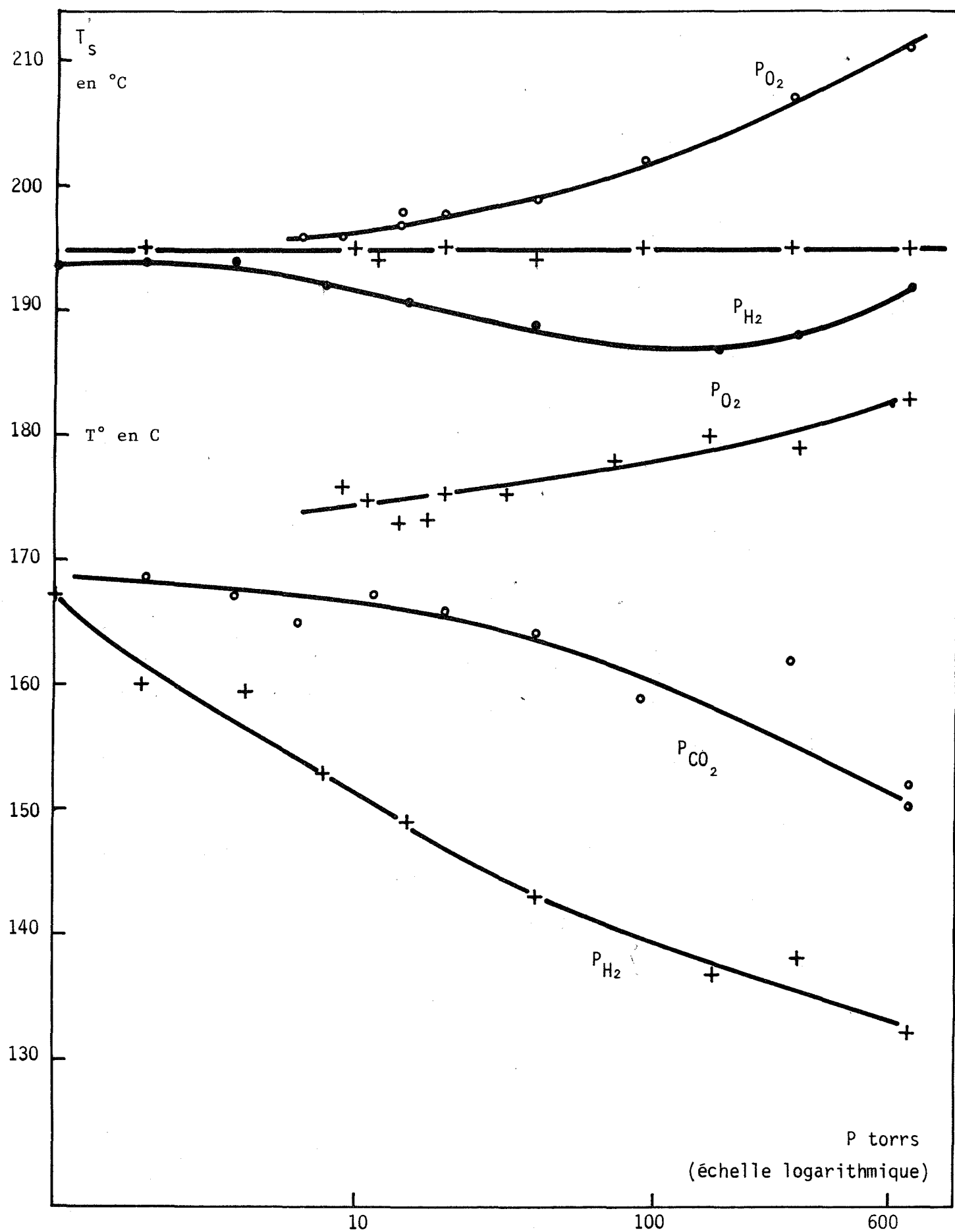


figure V-15

Analyse thermique différentielle de la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Influence de la pression d'hydrogène sur l'effet thermique
- Vitesse de montée en température $600^\circ/\text{h}$



Influence de l'atmosphère gazeuse sur :

- la température T_d de début du signal ATD
 - la température T_s du sommet " "
- pour la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ I

figure V-16

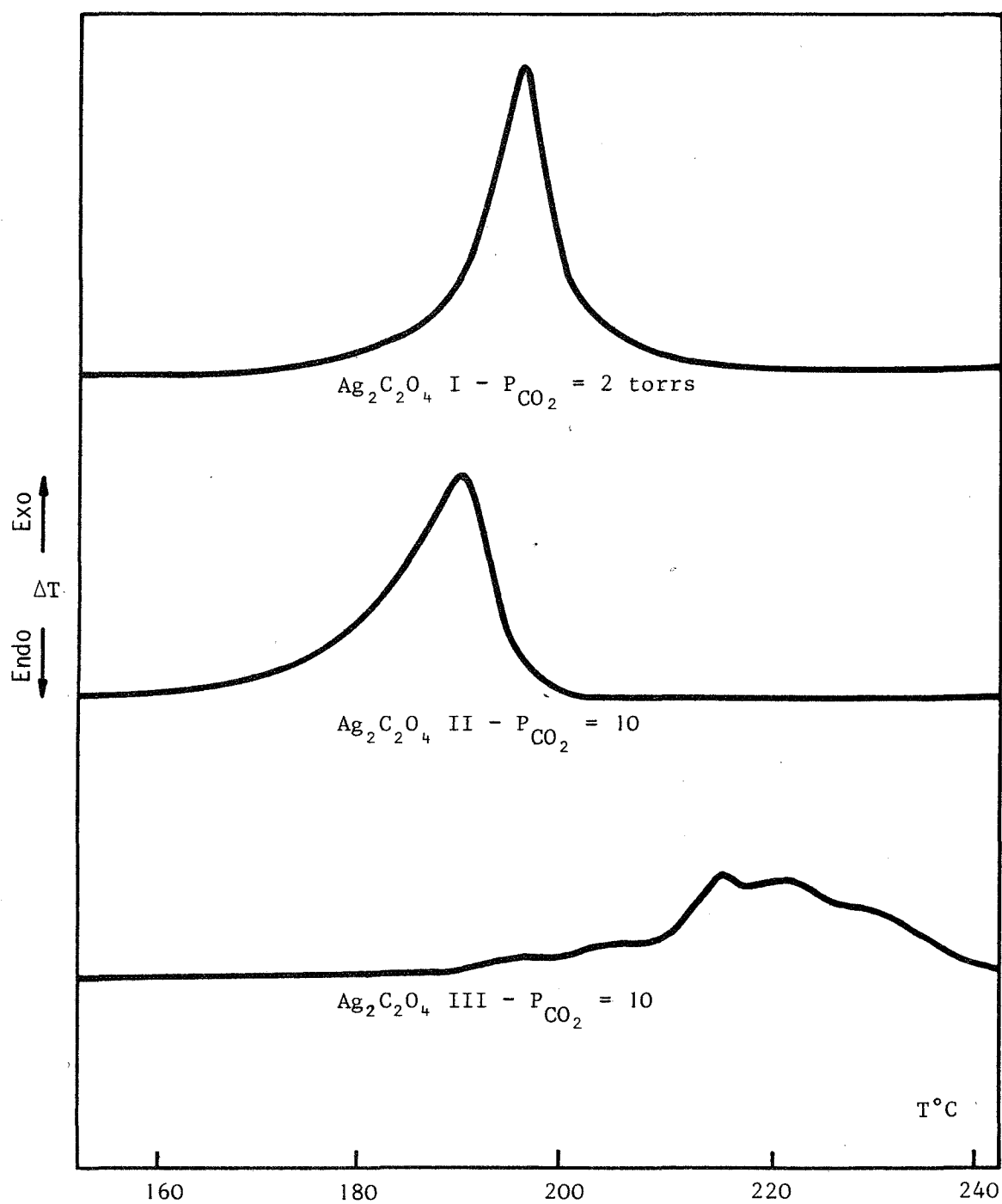


figure V-17

Analyse thermique différentielle de l'oxalate d'argent pour les préparations I - II - III

L'influence des pressions d'hydrogène et d'oxygène sur les deux températures caractéristiques T_i et T_s est reportée sur la figure V-18.

On constate que l'influence catalytique de l'hydrogène est moins forte sur les échantillons $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (II) que sur les échantillons $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I). L'oxygène par contre a un effet inhibiteur plus marqué sur $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (II) que sur $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I).

L'enregistrement ATD pour la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (III) en atmosphère d'hydrogène ou d'oxygène conserve la complexité qu'elle a en atmosphère de gaz carbonique seul. Nous avons reporté sur la figure V-19 l'influence des gaz sur la température initiale T_i . L'hydrogène a un effet catalytique considérable et la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (III) sous $P_{\text{H}_2} = 700$ torrs commence à une température plus basse que la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (II) sous la même pression d'hydrogène. Pour des pressions inférieures à 150 torrs, l'oxygène abaisse la température initiale de la réaction. Ce n'est que pour des pressions supérieures à 150 torrs que l'oxygène retrouve un caractère inhibiteur faible. Ce résultat est conforme aux observations faites sur la décomposition isotherme de cet échantillon.

Nous avons voulu caractériser dans le tableau ci-dessous l'influence de l'hydrogène et de l'oxygène sur la température initiale de réaction pour chacune des trois préparations d'oxalate d'argent utilisées. La grandeur choisie T_i n'a pas a priori de signification physique précise mais elle montre la continuité qui existe entre les trois préparations étudiées, dans l'ordre (II) - (I) - (III), quant à leur "sensibilité" à l'égard des gaz oxydants ou réducteurs.

	$T_i(P_{\text{O}_2} = 700)$ - $T_i(P_{\text{H}_2} = 700)$	$T_i(P_{\text{O}_2} = 700)$ - $T_i(P_{\text{H}_e} = 700)$	$T_i(P_{\text{H}_e} = 700)$ - $T_i(P_{\text{H}_2} = 700)$
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (II)	34°	18°	16°
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I)	50°	14°	36°
$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (III)	57°	12°	45°

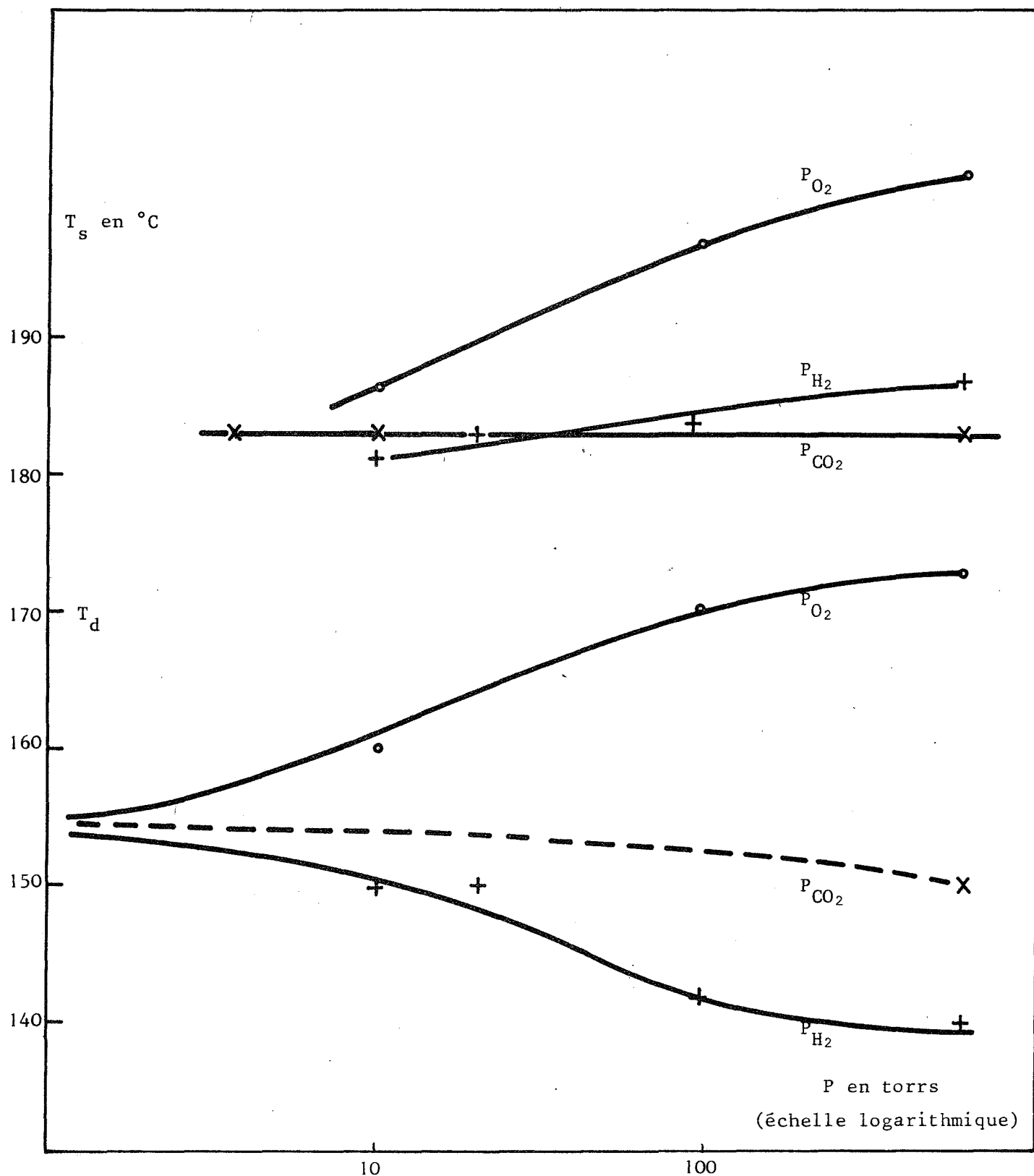


figure V-18

Influence de la pression d'oxygène ou d'hydrogène sur les températures T_d et T_s pour la décomposition de $Ag_2C_2O_4$ II (vitesse de montée $10^\circ/mn$).

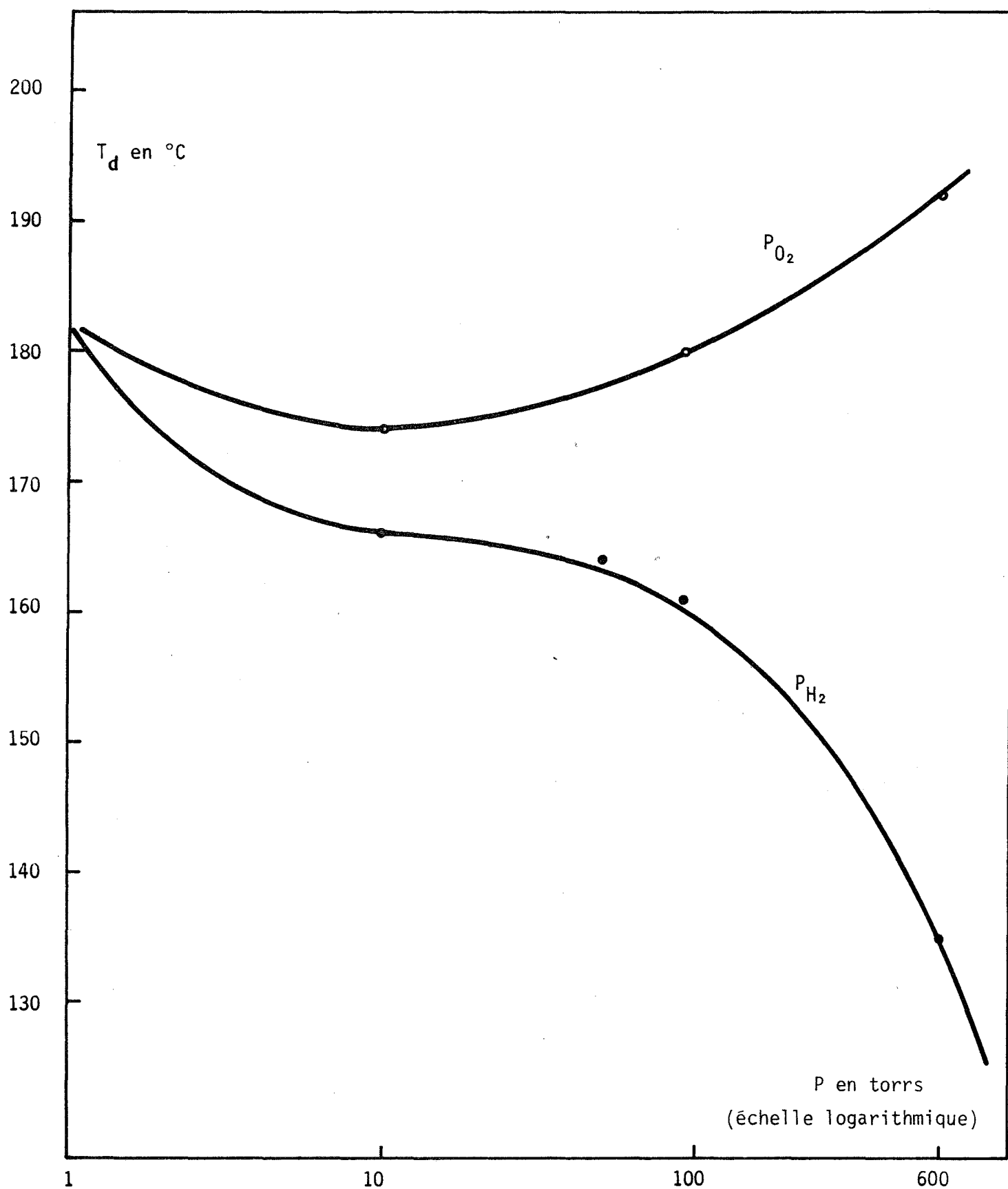


figure V-19

Influence de l'atmosphère gazeuse sur la température de début de décomposition T_d de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ III mesurée par ATD (vitesse de montée $10^{\circ}/\text{mn}$)

Si on classe les différents échantillons d'oxalate d'argent suivant leur taux d'impuretés NO_3^- croissant, soit :

(II) - (I) - (III),

on constate,

- que l'hydrogène a une influence croissante sur la cinétique de décomposition des échantillons dans cet ordre.

- que l'oxygène a une influence décroissante suivant le même ordre.

Ce résultat est donc une preuve qu'il y a interaction entre la phase gazeuse et les défauts du solide introduits au moment de sa préparation.

V-4 - Fiabilité des résultats expérimentaux

De la même façon qu'à l'issue de l'étude expérimentale de la décomposition du carbonate d'argent, nous allons aborder une étude critique des résultats expérimentaux de la décomposition de l'oxalate d'argent. Il s'agit essentiellement de distinguer parmi les phénomènes observés les effets purement chimiques des effets de transfert de masse et de chaleur.

Nous pouvons faire usage des expressions calculées pour les écarts de température ΔT et de pression ΔP entre les valeurs affichées et les valeurs effectives à l'interface réactionnel (chapitre IV-1). Dans certains cas un raisonnement qualitatif est suffisant pour montrer que l'influence des phénomènes de transfert est négligeable sur les effets observés.

V-4-1 - Décomposition isotherme

V-4-1-1 - Stabilité de la température à l'interface réactionnel

La décomposition de l'oxalate d'argent étant exothermique on peut s'attendre à une augmentation de la température à l'interface réactionnel T_I par rapport à la valeur mesurée près de l'échantillon dans le réacteur T_E (cf. figure IV-2). C'est le phénomène classique de surtempérature observé au cours de l'oxydation des métaux.

$$\Delta T = T_I - T_E > 0$$

Par analogie avec les décompositions endothermiques, (cf. chapitre IV-1), nous admettons que l'évolution de la surtempérature avec la pression du gaz dans le réacteur se met sous la forme approchée :

$$\Delta T \approx \alpha \frac{\Delta \phi}{p^{1/n} + \frac{\alpha}{\beta} \lambda_g}$$

où $\Delta \phi$ désigne le flux thermique

λ_g la conductivité thermique du gaz

n , α et β des paramètres empiriques ; n est voisin de 4.

On s'attend donc à avoir une surtempérature importante :

- pour des vitesses de réaction élevées (v est proportionnel à $\Delta \phi$),
- pour des pressions faibles,
- pour des gaz mauvais conducteurs de la chaleur.

Une augmentation de la surtempérature s'accompagne normalement d'une augmentation de la vitesse de décomposition. Or, dans le cas de la décomposition thermique de l'oxalate d'argent nous avons constaté :

- qu'il n'y a pas de différence importante entre la vitesse mesurée sous une atmosphère de gaz carbonique et sous vide résiduel.

- qu'il n'y a pas de différence entre la vitesse mesurée sous Helium et sous gaz carbonique. Ces gaz ont pourtant des conductivités thermiques très différentes :

$$\frac{\lambda(H_e)}{\lambda(CO_2)} \approx 6$$

- que si la conductivité thermique des gaz était le facteur prépondérant sur la vitesse de réaction, la décomposition aurait lieu plus rapidement en présence d'oxygène ($\lambda = 0,078 \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$) qu'en présence d'hydrogène ($\lambda = 0,613$), ce qui est le contraire de l'effet observé.

Nous en concluons que l'effet de surtempérature est toujours négligeable dans les conditions opératoires que nous avons choisies et que les phénomènes de transfert thermique ne sont pas prépondérants.

V-4-1-2 - Stabilité de la pression aux interfaces

Le gaz carbonique qui est le gaz de la réaction n'a pas d'influence sur la vitesse de la réaction. Il n'y a donc pas à tenir compte du

gradient de pression de ce gaz éventuellement créé dans la couche d'argent produite par la réaction (cf. figure IV-3). Nous nous préoccupons donc uniquement du gradient de pression d'un gaz étranger, G' , actif.

D'après DELMON (V-17) la variation relative de la pression du gaz G' peut se mettre, en première approximation, sous la forme suivante :

$$(1) \quad \frac{\Delta P_{G'}}{P_{G'}} \approx \frac{|\Delta\phi| \cdot z}{C_{G'} \cdot D_{GG'}}$$

où $\Delta\phi$ représente le flux de matière,

z l'épaisseur de la couche au travers de laquelle diffusent les gaz,

$C_{G'}$ la concentration du gaz G' ,

$D_{GG'}$ le coefficient de diffusion mutuel du gaz G dans G' .

On connaît des valeurs empiriques de $D_{GG'}$; le produit $D_{GG'} \cdot (P_G + P_{G'}) = K_{(G,G')}$ est à peu près indépendant de la pression totale.

La loi précédente est établie dans un cas un peu différent de celui que nous envisageons : G' est initialement un gaz réactif ou produit de la réaction ; G est alors un gaz inerte et $\Delta\phi$ se rapporte au flux de G' .

Dans le cas qui nous préoccupe G' , c'est-à-dire O_2 ou H_2 , serait plutôt le gaz inerte (bien que chimiquement actif) et G le gaz produit de la réaction. Nous admettons que la relation précédente (1) nous permet de calculer $\frac{\Delta P_{CO_2}}{P_{CO_2}}$ et qu'on peut déduire la valeur de $\frac{\Delta P_{G'}}{P_{G'}}$ en considérant que

la pression totale à l'intérieur du solide formé est constante.

Alors $\Delta P_{G'} = -\Delta P_G = -\Delta P_{CO_2}$. Moyennant cette hypothèse l'écart relatif de pression aux interfaces se met sous la forme :

$$(2) \quad \frac{\Delta P_{G'}}{P_{G'}} \approx \frac{|\Delta\phi| \cdot z}{C_{G'} \cdot K_{(G,G')}} \cdot \frac{P_G + P_{G'}}{P_{G'}}$$

$K_{(G,G')}$ est une constante qui ne dépend que de la nature des gaz G et G' .

$$K_{(O_2, CO_2)} = 0,139 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V-17})$$

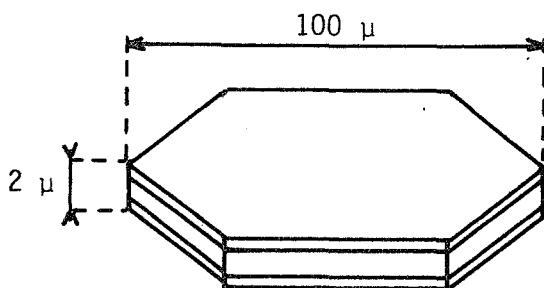
$$K_{(H_2, CO_2)} = 0,55 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{V-17})$$

$C_{G'}$ est la concentration du gaz G' sous une atmosphère.

L'écart de pression $\Delta P_{G'}$ est donc une fonction croissante de la vitesse de réaction et de la pression $P_{G'}$; sa valeur est maximale quand la réaction a lieu en présence d'une pression élevée d'hydrogène corres-

pendant aux vitesses les plus importantes. La "dépression" qui en résulte pourrait expliquer l'allure complexe des courbes vitesse-degré d'avancement obtenues pour les décompositions isothermes en présence d'hydrogène, en particulier l'épaule observé sur ces courbes à P_{H_2} élevée (cf. figure V-5).

Nous devons donc avoir recours au calcul à partir d'un modèle approché pour évaluer l'écart de pression des gaz étrangers. On considère la décomposition d'un grain d'oxalate d'argent ayant les dimensions moyennes mesurées à partir de l'observation microscopique (photo II-13).



L'évaluation des paramètres dont dépend l'écart de pression ΔP_G , donne les résultats suivants :

$\Delta \phi_{\max} < 2.10^{-10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ quand la réaction a la vitesse maximale mesurée en thermogravimétrie.

$$z < 10^{-4} \text{ cm}$$

$$C_{H_2} \approx 5.10^{-5} \text{ moles cm}^{-3}$$

$$K_{(H_2, CO_2)} \approx 0,55 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

On trouve alors

$$\frac{(\Delta P_{H_2})_{\max}}{\Delta P_{H_2}} \approx 10^{-9}$$

Ce calcul approché nous permet de conclure que la stabilité de la pression à l'interface réactionnel est toujours largement suffisante. On peut refaire le calcul en admettant qu'il s'établit un gradient de pression non plus à l'intérieur de chaque grain mais dans la couche formée par l'empilement des grains d'oxalate dont l'épaisseur est voisine de 1 mm. L'ordre de grandeur de l'écart de pression calculé offre dans ce cas encore des garanties suffisantes.

Il ressort de cette étude que les valeurs affichées pour les paramètres température et pression sont fiables et correspondent aux grandeurs qui agissent réellement à l'interface pour la réaction mesurée en isotherme. L'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de la

réaction est donc bien de nature purement chimique.

V-4-2 - Décomposition non isotherme

L'étude de la stabilité des conditions expérimentales au cours de la décomposition non isotherme doit tenir compte de deux facteurs nouveaux : d'une part la géométrie du réacteur est différente, d'autre part la vitesse de réaction est beaucoup plus grande en Analyse Thermique Différentielle dans les conditions opératoires choisies :

$$\frac{v_{\text{ATD max}}}{v_{\text{TG max}}} \approx 10^2$$

En Analyse Thermique Différentielle l'échantillon repose directement sur le thermocouple de mesure sans interposition d'une couche gazeuse isolante. La température mesurée est donc bien, en principe, la température réelle de l'échantillon indépendamment de la pression. Pour ce type de réacteur nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas d'effet de surtempérature important puisque par définition le signal ATD est la mesure de cette surtempérature qui est toujours très faible.

En ce qui concerne la stabilité de la pression à l'interface, on peut faire le même calcul que pour l'analyse isotherme. La vitesse de réaction étant plus élevée on s'attend à une dépression $\Delta P_{G'}$, plus importante en valeur absolue :

$$\left(\frac{\Delta P_{G'}}{P_{G' \text{ ATD}}}\right) = \left(\frac{\Delta P_{G'}}{P_{G' \text{ TG}}}\right) \times \frac{\Delta \phi_{\text{ATD}}}{\Delta \phi_{\text{TG}}} \approx \left(\frac{\Delta P_{G'}}{P_{G' \text{ TG}}}\right) \times 50 < 10^{-7}.$$

Les courbes $\Delta T = f(T)$ observées en Analyse Thermique Différentielle sous différentes pressions caractérisent donc bien "l'activité chimique" de ces gaz sur la réaction.

Les courbes $T_d = f(P_{G'})$ qui traduisent l'influence du gaz G' sur la température du début de réaction gardent assurément leur signification puisqu'elles concernent des valeurs mesurées à vitesse nulle, donc à ΔT et $\Delta P_{G'}$, négligeables.

Remarque : Les gaz "chimiquement actifs" (O_2 , H_2 , etc...) ne peuvent avoir une influence sur la vitesse de réaction que s'ils sont adsorbés à l'interface réactionnel. Si la cinétique d'adsorption n'est pas instantanée, la quantité de gaz adsorbée à l'interface diminue avec le temps donc

avec le degré d'avancement. Une cinétique lente d'adsorption du gaz étranger a donc le même effet qu'une décroissance de la pression à l'interface due au flux de matière.

L'étude expérimentale sur la décomposition de l'oxalate d'argent nous a donc permis de confirmer un certain nombre de résultats concernant l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse : absence d'influence du gaz de la réaction et des gaz inertes, effet catalytique des réducteurs et effet inhibiteur des oxydants.

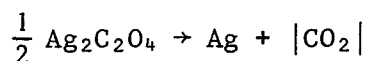
Nous avons cherché à donner une description aussi précise que possible de la déformation des courbes d'évolution avec la nature de l'atmosphère gazeuse.

Notre étude a permis d'établir une corrélation entre le taux d'impuretés NO_3^- dans le solide et sa vitesse de décomposition. Une augmentation de ce taux d'impuretés joue dans le sens d'une diminution de la vitesse de décomposition.

L'effet des gaz oxydants et réducteurs est également fonction de ce taux d'impuretés. Il y a donc interaction entre les défauts extrinsèques du solide et l'atmosphère gazeuse.

Le tableau suivant résume les principaux résultats expérimentaux de l'étude de la décomposition de l'oxalate d'argent. Nous nous proposons de donner dans le chapitre suivant une interprétation du mécanisme de la réaction.

BILAN SYNOPTIQUE DES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX



<u>Caractéristiques générales</u>		$\Delta H < 0$ ΔH indépendant de l'atmosphère gazeuse Réaction irréversible
<u>Caractéristiques de la cinétique de la réaction</u>		
<u>Influence de l'atmosphère gazeuse :</u>		$V_{\text{Gaz Réducteur}} > V_{\text{Gaz Inerte}} > V_{\text{Gaz oxydant}}$ (V _{réducteur} = Vitesse de la réaction en présence d'un gaz réducteur)
<u>Influence de la préparation :</u>		$V_{P(II)} > V_{P(I)} > V_{P(III)}$
<u>Sensibilité de la préparation :</u>		<p>- <u>aux gaz réducteurs</u> $\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_{P(III)} > \left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_{P(I)} > \left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_{P(II)}$</p> <p>- <u>aux gaz oxydants</u> $\left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_{P(II)} > \left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_{P(I)} > \left(\frac{\Delta V}{\Delta P}\right)_{P(III)}$</p>

P(II) :	Préparation (II) :	Concentration en ions nitrate	10^{-4}	g/g(Ag ₂ C ₂ O ₄)
P(I) :	"	"	$4 \cdot 10^{-4}$	g/ "
P(III) :	"	"	$27 \cdot 10^{-4}$	g/ "

Chapitre VI

PROPOSITION D'UN MECANISME REACTIONNEL POUR LA DECOMPOSITION DE L'OXALATE D'ARGENT

La non-affinité des courbes d'évolution de l'oxalate d'argent en présence de gaz actifs est à l'origine de difficultés que nous n'avions pas rencontrées pour la décomposition du carbonate. Aussi, dans un premier temps, nous nous efforcerons de donner une interprétation qualitative des courbes d'analyse thermique différentielle. Nous montrerons que la déformation de ces courbes due à la présence de gaz oxydants ou réducteurs peut s'expliquer par l'existence de processus parallèles.

Nous proposerons ensuite un mécanisme pour la réaction inspiré du mécanisme établi au chapitre IV pour la décomposition du carbonate. Nous tiendrons compte des particularités de la réaction, c'est-à-dire la nécessité d'un échange électronique entre anion et cation et l'existence présumée de défauts de FRENKEL dans l'oxalate.

Ce mécanisme nous permettra de rendre compte de l'influence observée des gaz oxydants et réducteurs et des impuretés du solide (anioniques ou cationiques) sur la vitesse de réaction.

VI-1 - Interprétation qualitative des résultats expérimentaux

VI-1-1 - Influence de la température sur la vitesse en atmosphère de CO₂

Nous avons montré que la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent (I) mesurée dans une atmosphère de gaz carbonique obéit de façon satisfaisante à la loi d'ARRHENIUS, soit :

$$v_1 = v_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \quad ; \quad E_1 = 27,5 \text{ kcal/mole CO}_2$$

La vitesse de réaction peut donc se mettre sous la forme

$$v_1 = \alpha k_i \pi_j c_{ij}$$

où k_i représente une constante de vitesse vraie $k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$
et c_{ij} la concentration d'une espèce active pour la réaction qui dépend de la température, mais pas de la pression de CO₂.

L'affinité des courbes $\lambda(t)$ à différentes températures montre que les variables λ et T sont séparées dans l'expression de la vitesse :

$$v_1 = f_1(\lambda) \cdot k_i \cdot \prod_j c_{ij}$$

Cette expression de la vitesse est compatible avec celle d'une étape limitante où la vitesse de réaction inverse est négligeable. Ce résultat est conforme aux prévisions puisqu'une réaction exothermique a toujours lieu loin de l'équilibre du système (cf. chapitre II-4).

VI-1-2 - Rôle de l'hydrogène dans le mécanisme de la réaction

Quand on opère en présence d'un catalyseur de la réaction, c'est-à-dire l'hydrogène, la courbe d'analyse thermique différentielle peut s'interpréter comme la superposition de deux signaux élémentaires ΔH_1 et ΔH_2 (cf. fig. VI-1). ΔH_1 est sensiblement le même signal que celui observé en présence d'un gaz inerte, et d'intensité moindre. ΔH_2 est dû à la présence de l'hydrogène ; il se déforme quand P_{H_2} augmente.

Une façon simple d'expliquer le phénomène observé est de considérer que la vitesse de réaction est la somme de deux termes :

$$v_{(P_{H_2})} = v_1 + v_2$$

v_2 étant la vitesse du processus introduit par l'hydrogène ; c'est une fonction complexe du degré d'avancement et de la température.

Supposons que v_2 , comme v_1 , soit la vitesse d'un processus limitant de l'équilibre qui obéit à la loi d'ARRHENIUS.

$$v_{(P_{H_2})} = f_1(\lambda) v_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) + f_2(\lambda) v_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$$

Nous avons comparé sur la figure VI-1 deux courbes $v_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$ et $v_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)$ quand

$$v_{10} > v_{20}$$

$$\text{et } E_1 > E_2.$$

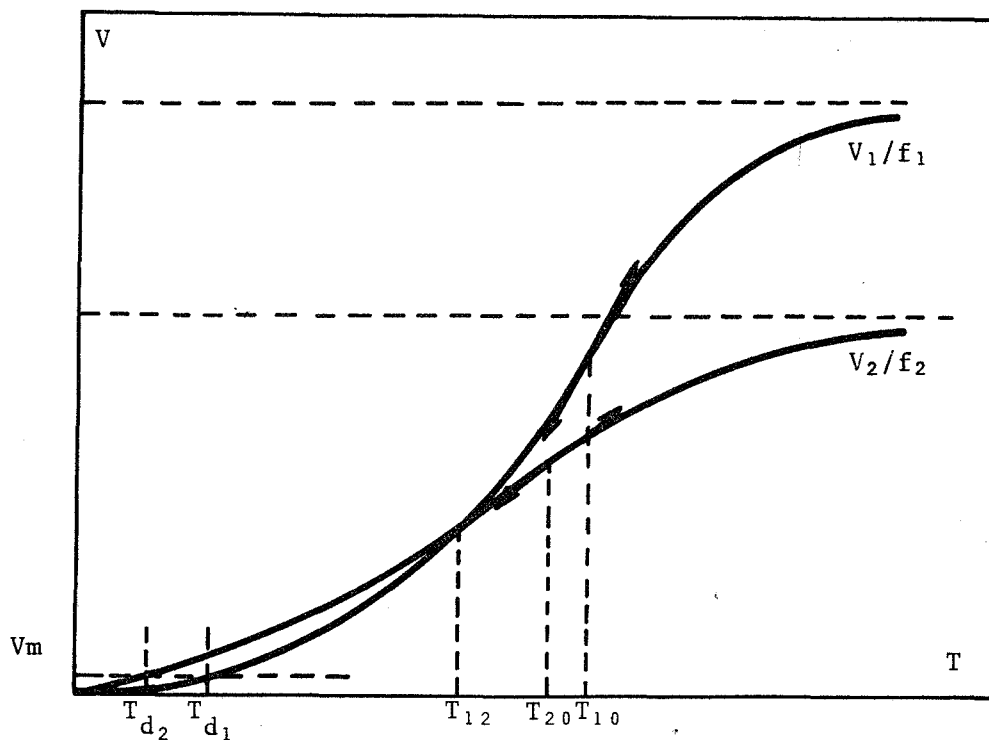


figure VI-1

Allure des fonctions

$$\frac{v_i}{f_i(\lambda)} = v_{i0} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

$$T_{10} = \frac{E_1}{2R} ; T_{20} = \frac{E_2}{2R} ; T_{12} = \frac{E_1 - E_2}{R \ln \frac{v_{10}}{v_{20}}}$$

Les deux courbes se coupent pour la température $T = T_{12} = \frac{E_1 - E_2}{R \ln \frac{v_{10}}{v_{20}}}$.

A cette température les vitesses des deux processus $\frac{v_1}{f_1(\lambda)}$ et $\frac{v_2}{f_2(\lambda)}$ sont égales. Nous avons fait figurer la vitesse v_m en deçà de laquelle la réaction n'est pas détectée.

Nous avons simulé sur la figure VI-2 ce que pourrait être le signal d'analyse thermique différentielle en évaluant graphiquement les fonctions $V_1(T)$ et $V_2(T)$. En faisant la somme $V = V_1 + V_2$ on peut retrouver de cette façon une courbe $V(T)$ qui est conforme à la courbe effectivement observée quand la décomposition a lieu en présence d'hydrogène.

L'influence de la pression d'hydrogène sur la vitesse de réaction peut donc s'interpréter par la création d'un processus parallèle dont la vitesse de l'étape limitante est caractérisée par :

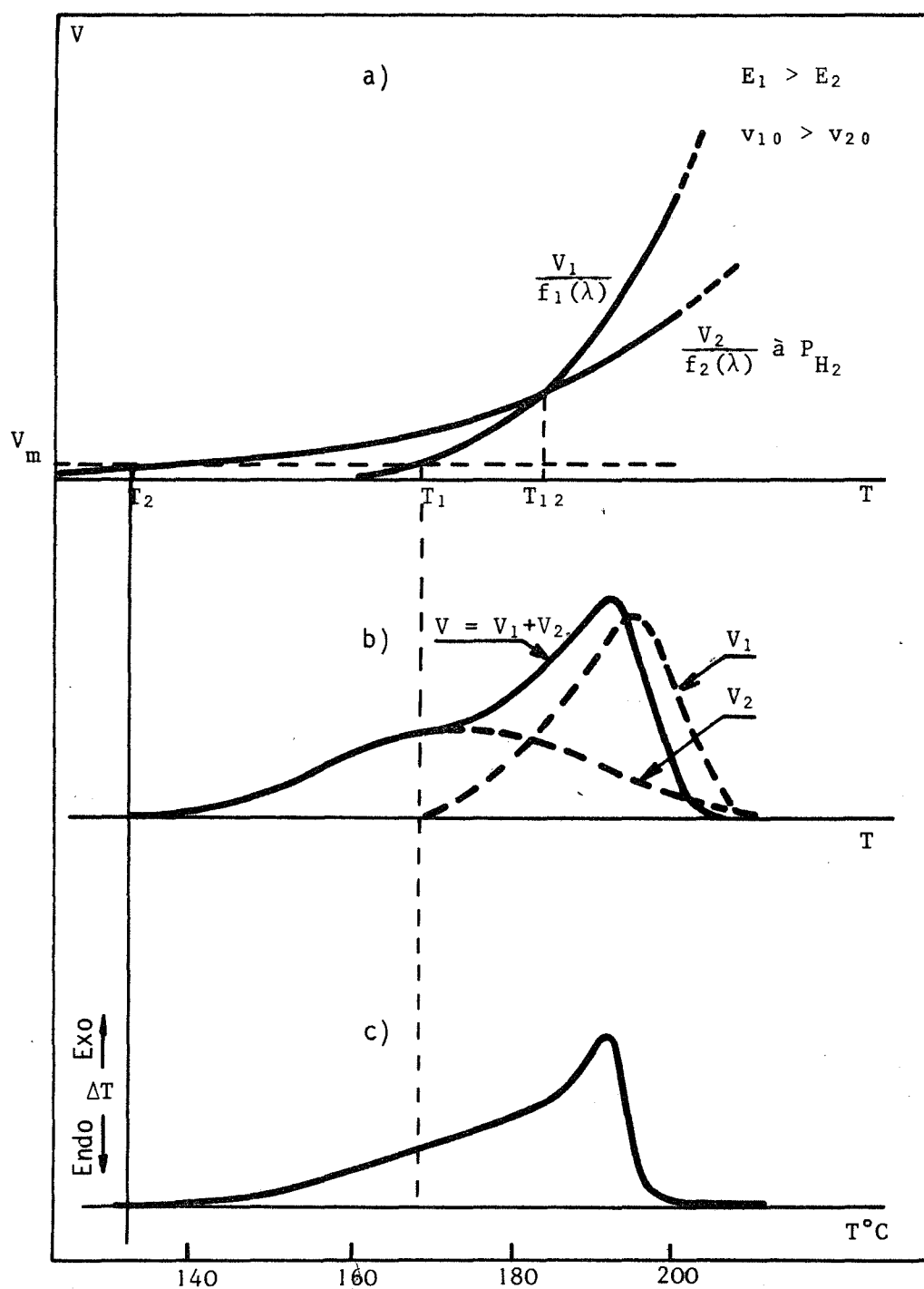


figure VI-2

- Allure des courbes théoriques $\frac{V_1}{f_1(\lambda)}$ et $\frac{V_2}{f_2(\lambda)}$ en fonction de la température.
- Allure approximative des courbes théoriques V_1 et $V_2 = f(T)$.
- Courbe ATD observée pour la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ I sous $P_{\text{H}_2} = 700$.

- une énergie d'activation apparente plus faible que celle du chemin principal : $E_2 < E_1$, mais E_2 voisin de E_1 .

- un terme préexponentiel également plus faible :

$$v_{20} < v_{10},$$

tel que v_{20} est une fonction croissante de la pression d'hydrogène, tandis que v_{10} n'en dépend pas.

$$\frac{dv_{20}}{dP_{H_2}} > 0 \quad ; \quad \frac{dv_{10}}{dP_{H_2}} \approx 0.$$

VI-1-3 - Rôle de l'oxygène dans le mécanisme de la réaction

Pour les faibles pressions d'oxygène le signal élémentaire ΔH_1 observé en ATD est déplacé vers les températures élevées. Ce résultat peut s'interpréter en admettant que v_{10} est une fonction décroissante de la pression d'oxygène (cf. figure VI-3).

Pour des pressions d'oxygène plus élevées, le signal unique se décompose en trois signaux élémentaires ΔH_1 , ΔH_3 et ΔH_4 . ΔH_3 et ΔH_4 sont toujours de faible importance même à $P_{O_2} = 700$ torrs, mais on constate que leur amplitude croît avec la pression d'oxygène.

Par analogie avec l'interprétation proposée pour la décomposition en atmosphère d'hydrogène, ΔH_3 et ΔH_4 peuvent aussi correspondre à deux processus parallèles dont la vitesse obéit à la loi d'ARRHENIUS.

$$\Delta H_3 : v_3 = f_3(\lambda) \cdot v_{30} \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right)$$

$$\Delta H_4 : v_4 = f_4(\lambda) \cdot v_{40} \cdot \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right)$$

$$\text{et } v_{(P_{O_2})} = v_1 + v_3 + v_4$$

Le signal complet $v_{(P_{O_2})} = f(T)$ est compatible avec la courbe expérimentale enregistrée en O_2 Analyse Thermique Différentielle si les relations suivantes sont satisfaites :

$$E_3 < E_1$$

$$E_4 > E_1$$

$$v_{30} < v_{10}$$

$$v_{40} < v_{10}$$

Les résultats expérimentaux ne permettent pas d'apprécier comment v_{30} et v_{40} dépendent de la pression d'oxygène.

Voici résumées les caractéristiques des chemins réactionnels présumés dans l'hypothèse où toutes les vitesses suivent la loi d'ARRHENIUS

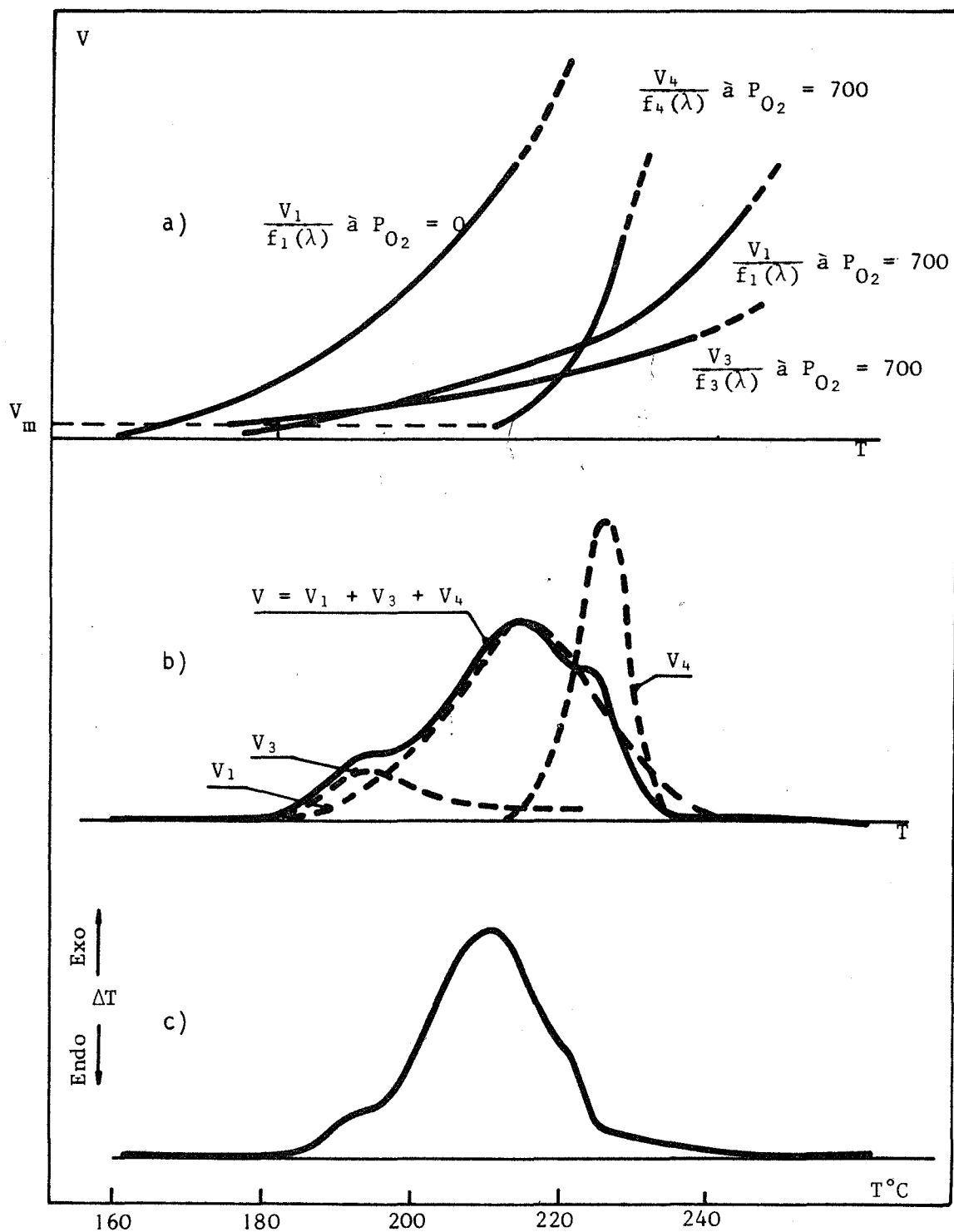


figure VI-3

- a) Courbes théoriques $\frac{V_i}{f_i(\lambda)}$ en fonction de la température.
- b) Courbe théorique $V = V_1 + V_3 + V_4$ en fonction de la température.
- c) Courbe observée en ATD pour la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $P_{O_2} = 700$.

$$\Delta H_1 : \quad v_1 = f_1(\lambda) \cdot v_{10} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) ; \frac{dv_{10}}{dP_{O_2}} < 0 ; \frac{dv_1}{dP_{H_2}} \approx 0$$

$$\Delta H_2 : \quad v_2 = f_2(\lambda) \cdot v_{20} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) ; \frac{dv_{20}}{dP_{H_2}} > 0 ; v_{20} = 0 \text{ à } P_{H_2} = 0$$

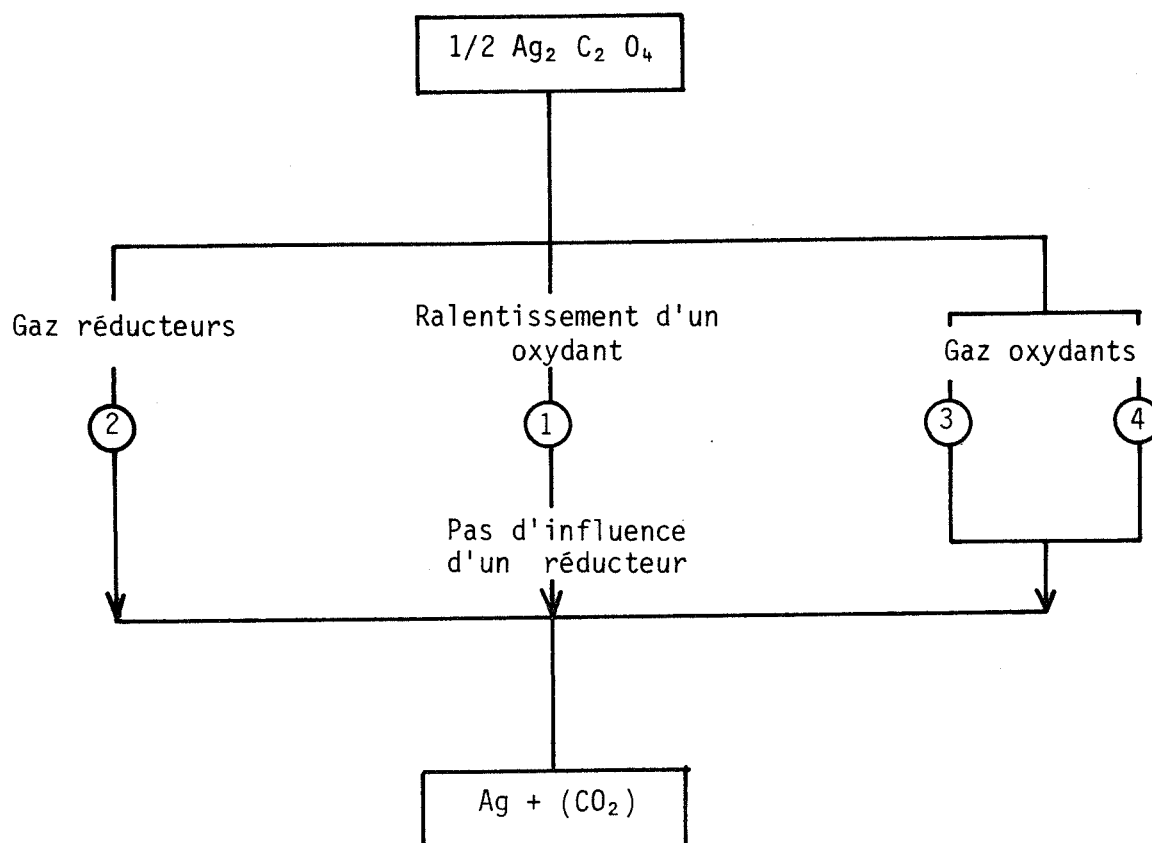
$$\Delta H_3 : \quad v_3 = f_3(\lambda) \cdot v_{30} \cdot \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) ; \frac{dv_{30}}{dP_{O_2}} > \frac{dv_{10}}{dP_{O_2}}$$

$$\Delta H_4 : \quad v_4 = f_4(\lambda) \cdot v_{40} \cdot \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) ; \frac{dv_{40}}{dP_{O_2}} > \frac{dv_{10}}{dP_{O_2}}$$

$$\text{et } \frac{E_2}{E_3} < E_1 < E_4$$

L'influence du degré d'avancement sur la vitesse de réaction, que nous avons représentée par les fonctions $f_i(\lambda)$, se combine avec celle de la température quand on procède en analyse non isotherme. Il faudrait pouvoir isoler ces deux paramètres. Le fait que les fonctions f_1 , f_2 , f_3 et f_4 ne sont pas équivalentes est responsable de la déformation non affine des courbes quand on modifie l'atmosphère gazeuse.

Le mécanisme de la décomposition de l'oxalate d'argent en trois chemins réactionnels parallèles peut donc se schématiser ainsi :



Le chemin (1) est celui normalement suivi quelle que soit la nature de l'atmosphère gazeuse. En présence d'un gaz réducteur le chemin (2) devient possible, et il est alors plus favorable que (1) dans un certain domaine de température et de degré d'avancement.

Dans une atmosphère oxydante la vitesse suivant (1) est ralentie. Dans certaines conditions et pour des pressions d'oxygène élevées la réaction peut progresser *en partie* par les chemins (3) et (4) ; l'oxygène joue alors le rôle de catalyseur pour la réaction.

Notre interprétation rejoint sur certains points celle de LEIGA (cf. chap. V-1). L'auteur considère que la réaction procède suivant trois mécanismes différents qui sont fonction de la nature de l'atmosphère gazeuse. L'ordre des énergies d'activation proposé par LEIGA est conforme à celui que nous avons évalué, mais l'auteur n'a apparemment pas observé le chemin catalytique dû à l'oxygène que nous avons noté (3).

VI-2 - L'oxalate d'argent est-il un solide à défauts de FRENKEL ?

Quand la décomposition d'un solide ionique fait intervenir un échange électronique entre anion et cation, les défauts ponctuels de structure interviennent dans le mécanisme de la réaction. En effet, ces défauts ponctuels sont représentés par des niveaux d'énergie privilégiés situés dans la bande interdite du cristal et ils peuvent servir d'intermédiaires dans le transfert des électrons.

Les défauts de structure peuvent être intrinsèques ou extrinsèques.

- certains défauts intrinsèques conservent la stoechiométrie du cristal : ce sont les défauts de FRENKEL (exemple : les halogénures alcalins), les défauts de SCHOTTKY (halogénures des métaux alcalins), les défauts d'ANTI-SCHOTTKY ou d'ANTI-FRENKEL.

- les défauts intrinsèques qui ne conservent pas la stoechiométrie sont responsables du caractère semi-conducteur n ou p de certains cristaux (par exemple les oxydes).

- les défauts extrinsèques sont dus à l'introduction d'éléments étrangers en solution solide.

L'oxalate d'argent comporte vraisemblablement des défauts extrinsèques dus à la présence des ions nitrate (cf. chapitre II-4). Nous nous préoccupons uniquement dans un premier temps de la possibilité d'existence de défauts intrinsèques dans l'oxalate d'argent supposé pur.

VI-2-1 - Les mesures de BOLDYREV

BOLDYREV (VI-1) a étudié l'influence du dopage par des cations étrangers sur la conductivité de l'oxalate d'argent et sur la diffusion des cations. Les courbes à minimum obtenues par l'auteur sont compatibles avec l'existence de défauts de FRENKEL.

Les défauts de FRENKEL sont constitués par la présence de lacunes cationiques et de cations interstitiels. Pour un cristal $M^+ X^-$, dans le système de notation de BESSON (VI-2) les défauts de FRENKEL sont notés de la façon suivante :

$$M^+ X^- = (1-x) \langle M^+ \rangle_+^0 + x(M^+)_0^+ + \langle X^- \rangle_-^0 + x \langle \rangle_+^-$$

L'application à l'oxalate d'argent est immédiate :

$$Ag_2C_2O_4 = 2(1-x) \langle Ag^+ \rangle_+^0 + 2x(Ag^+)_0^+ + \langle C_2O_4^{2-} \rangle_{2-}^0 + 2x \langle \rangle_+^-$$

On peut calculer simplement la variation du nombre de défauts de FRENKEL avec la température.

L'équilibre (1) de création des défauts s'écrit :

$$(1) \quad \langle Ag^+ \rangle_+^0 + (\)_0^0 \rightleftharpoons (Ag^+)_0^+ + \langle \rangle_+^-$$

Si les défauts de FRENKEL sont prédominants, l'électroneutralité impose la relation :

$$|(Ag^+)_0^+| = |\langle \rangle_+^-| = n$$

La conservation du nombre de sites dans le cristal donne les égalités :

$$|\langle Ag^+ \rangle_+^0| + |\langle \rangle_+^-| = N$$

$$|(\)_0^0| + |(Ag^+)_0^0| = N'$$

$$\text{Donc} \quad K_1(T) = \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}$$

Comme les défauts sont en quantité diluée, $N-n \approx N$ et $N'-n \approx N'$. Donc :

$$n^2 = NN' \exp\left(-\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right) = NN' \exp\left(\frac{\Delta S_1^\circ}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_1^\circ}{RT}\right).$$

ΔG_1° est l'enthalpie libre de formation des défauts de FRENKEL. Le phénomène est généralement endothermique et la concentration en défauts augmente avec la température.

Une condition favorable à l'existence de défauts de FRENKEL dans un cristal est que la taille du cation soit plus petite que celle de l'anion. Cette condition est bien vérifiée pour les halogénures d'argent qui sont reconnus comme les exemples-types de solides à défauts de FRENKEL (VI-3). Les études cristallographiques sur la structure de l'oxalate d'argent par GRIFFITH (VI-4) et plus récemment par KOLESNIKOW (VI-5) montrent que la taille des cations et des anions est à peu près comparable (cf. figure VI-4). Mais la géométrie quasi-plane de l'anion oxalate (VI-6) et surtout sa double charge rendent plus difficile son déplacement à l'intérieur du réseau.

GRIFFITH (VI-4) a montré par ailleurs que le réseau cristallin est organisé en chaînes et en feuillets. Une telle organisation est évidemment très favorable au passage d'éléments en position interstitielle et donc à l'existence de défauts de FRENKEL.

VI-2-2 - Nos mesures

Nous avons essayé de contrôler par des mesures appropriées l'hypothèse de BOLDYREV relative à l'existence de défauts de FRENKEL dans l'oxalate d'argent.

* La mesure des nombres de transport d'après la méthode de TUBANDT (VI-7) est la preuve expérimentale la plus sûre pour déterminer la nature des espèces mobiles dans un solide. Cette méthode a permis de contrôler l'existence de cations mobiles dans les halogénures d'argent. Nous avons tenté d'appliquer la même méthode à l'oxalate d'argent, en accolant une pastille d'oxalate d'argent entre deux pastilles d'argent et en appliquant un champ électrique intense.

La méthode est malheureusement inadaptée dans ce cas. La très haute résistivité du produit nécessite l'application d'une différence de potentiel importante si on veut que la mesure des échanges de masse soit significative sur une durée raisonnable (d.d.p. de 2000 volts de

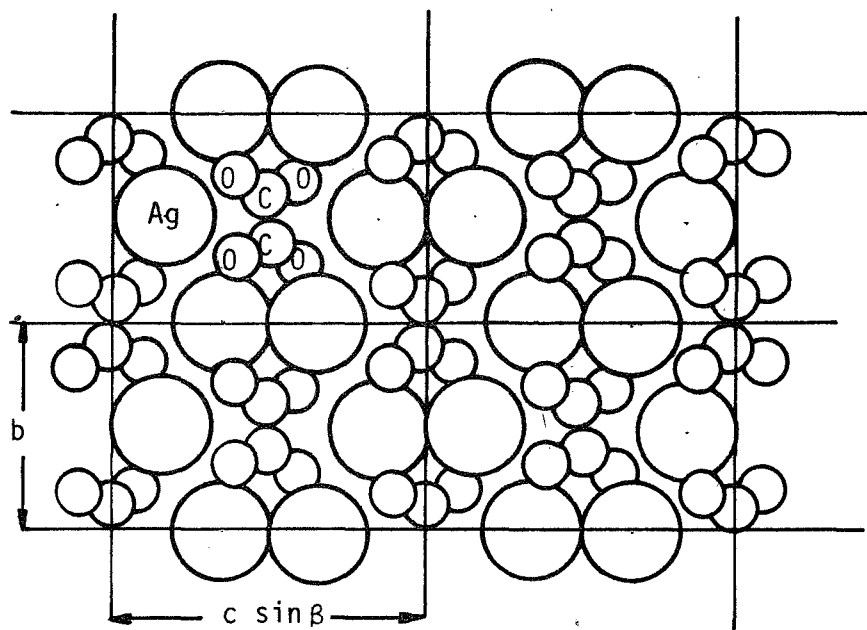


figure VI-4

Représentation de la structure de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ perpendiculairement à l'axe a , et distances entre les éléments. D'après GRIFFITH R.L. (ref. VI-4).

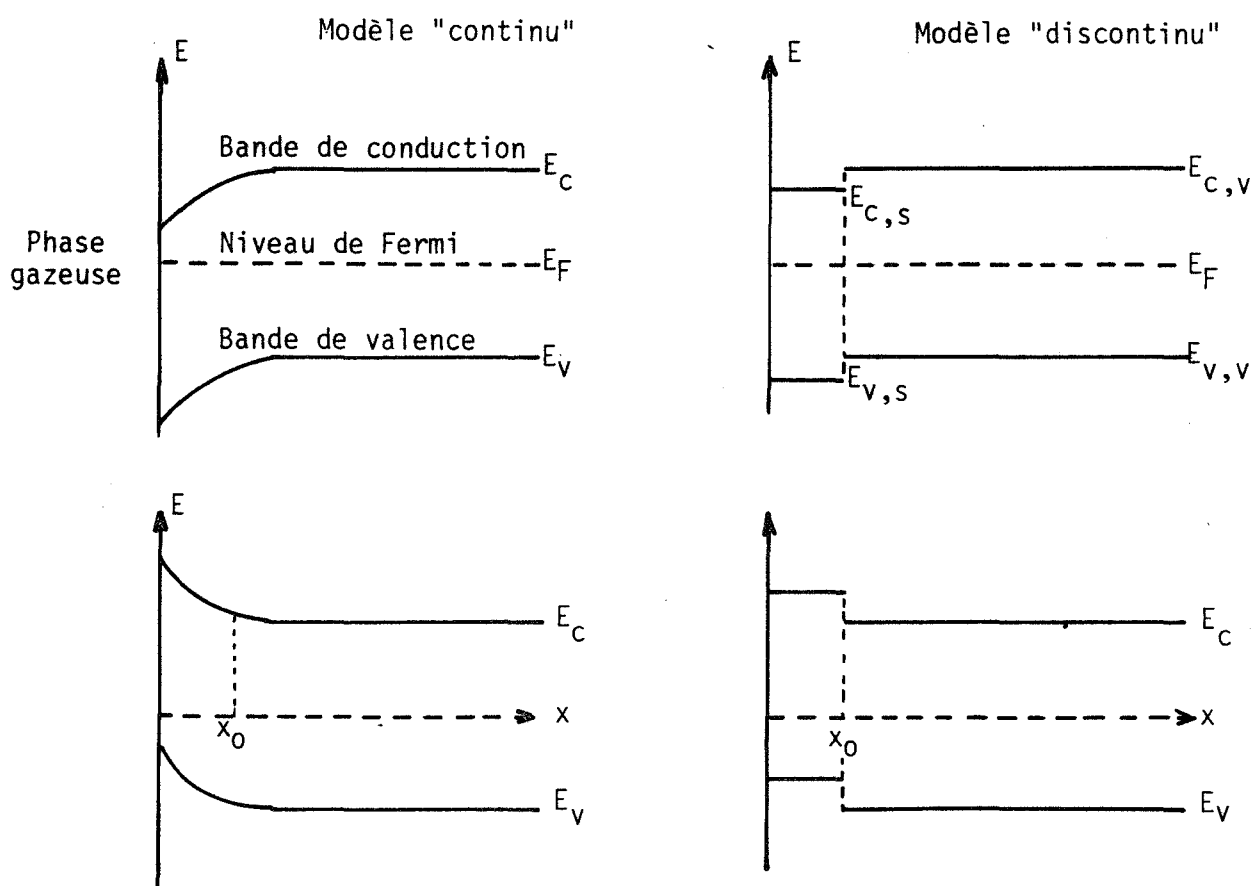


figure VI-5

Représentation d'un semi-conducteur dans le schéma des bandes.

part et d'autre des faces d'une pastille de 1 millimètre d'épaisseur). Le champ électrique intense ainsi créé est responsable d'une décomposition partielle de l'oxalate à la périphérie de la pastille qui devient conductrice.

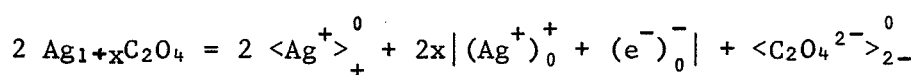
* Nous avons contrôlé que l'oxalate d'argent est un bon isolant aux basses températures. La mesure à des températures supérieures à 100°C est impossible du fait d'une amorce de décomposition qui rend l'échantillon conducteur. La mesure de conductivité au conductimètre équipé d'un pont d'équilibre WAYNE-KERR a donné la valeur :

$$\sigma = 2.10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}. (T = 25^\circ\text{C})$$

Pour des valeurs aussi faibles, l'appareil travaille au voisinage de la limite de détection, et l'ordre de grandeur seulement de la valeur trouvée est significatif.

La très faible valeur de la conductivité de l'oxalate d'argent apparenterait donc plutôt ce sel aux solides cristallins à défauts ponctuels qui conservent la stoechiométrie.

* Il existe un cas où des semi-conducteurs *non stoechiométriques* présentent une conductivité très faible : c'est le cas où les défauts ponctuels sont totalement associés. Pour l'oxalate d'argent on pourrait imaginer l'existence de cations d'argent métallique associés à un électron, soit :



Le défaut se comporte alors comme un atome $(\text{Ag}^\circ)_0^0$ de structure électronique K_r ; $4d^{10}$; $5s^1$, qui possède un électron célibataire $5s^1$. On devrait observer un spectre de Résonance Paramagnétique Electronique. Les essais que nous avons effectués sur un appareil CAMECA ont au contraire montré l'absence de spectre.

Le résultat de ces mesures est donc une présomption supplémentaire de la non-existence de défauts de structure ne conservant pas la stoechiométrie dans l'oxalate d'argent.

Finalement nos mesures expérimentales apportent des présomptions supplémentaires quant à l'existence de défauts de FRENKEL dans l'oxalate d'argent. Ce type de défaut est d'autre part compatible avec la structure cristalline. L'ensemble de ces indices confirme donc les

observations de BOLDYREV et nous considérerons dans la suite, avec cet auteur, que les défauts prédominants dans l'oxalate d'argent sont des défauts de FRENKEL.

VI-3 - Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la décomposition de l'oxalate d'argent en atmosphère inerte ou de gaz carbonique

VI-3-1 - Enoncé des étapes de la réaction

Nous avons montré au chapitre IV que le mécanisme des réactions de décomposition doit comporter *au moins* trois étapes qui sont :

- la création d'un défaut superficiel
- le départ du gaz
- la précipitation de la nouvelle phase.

Un certain nombre d'auteurs ont essayé de définir la chronologie de ces étapes (VI-8 ; VI-9) ; il semble acquis que le départ de gaz précède généralement la précipitation de la phase nouvelle.

Dans le cas qui nous intéresse de la décomposition de l'oxalate d'argent, il est nécessaire de faire intervenir dans le mécanisme une étape supplémentaire qui est précisément celle de l'échange d'électrons entre l'anion et le cation.

$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ possède des défauts de FRENKEL, et l'échange électronique sera plus favorable entre un cation interstitiel situé dans la bande interdite et un anion. Donc l'étape de création du défaut superficiel qui intervient dans le mécanisme est celle qui produit des défauts de FRENKEL à la surface. La décomposition de l'oxalate doit alors se faire suivant les quatre groupes d'étapes :

- (1) Création du défaut de FRENKEL $(\text{Ag}_0^+)^+ + < >_0^-$
- (2) Echange électronique entre anion $<\text{C}_2\text{O}_4^{2-}>_{2-}$ et cation interstitiel
- (3) Départ du gaz carbonique $(\text{Ag}^+)_0^+$
- (4) Précipitation de la nouvelle phase argent

Les réactions de décomposition progressent très généralement à partir de la surface ; c'est donc à la surface du produit que sont localisées les étapes réactionnelles que nous venons de décrire.

Nous définissons ainsi une phase superficielle qui a les caractéristiques suivantes :

- la phase superficielle a une structure voisine de celle du cristal initial ; on peut y définir des sites anioniques, cationiques et interstitiels en nombre constant pour une surface donnée.

- les lois de la thermodynamique classique s'appliquent aux espèces présentes dans cette phase.

La description d'une "phase superficielle" est un moyen approché mais commode de traduire l'évolution continue des paramètres intensifs depuis le coeur du cristal jusqu'à la surface. Tout revient donc à remplacer une fonction continue par un profil en échelon (VI-13).

On peut illustrer ce modèle de la "phase superficielle" avec la représentation des niveaux d'énergie des électrons d'un cristal semi-conducteur dans le schéma des bandes. Au voisinage de la surface, la position des bandes d'énergie, c'est-à-dire la fraction des électrons qui sont dans la bande de conduction n'est pas le même qu'au coeur du cristal (VI-11 ; VI-12).

Nous avons représenté sur la figure VI-5 les deux modèles, continu et discontinu dans les deux cas où la perturbation apportée à la surface est favorable ou défavorable au passage des électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur. Dans le modèle de la phase superficielle on remplace l'évolution continue des paramètres énergétiques par la valeur moyenne au voisinage de la surface, soit :

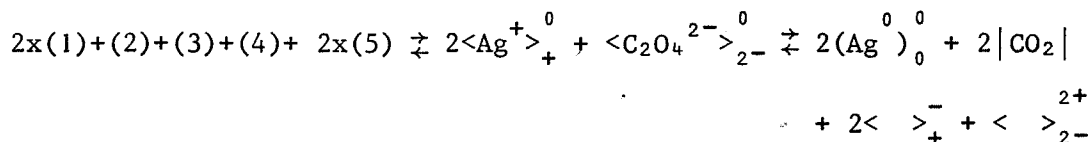
$$E_c ; s = \frac{\int_0^{x_0} E_c \cdot dx}{x_0}$$

VI-3-2 - Formulation des étapes élémentaires de la réaction à l'aide des éléments de structure

L'éléментарité d'une étape est appréciée au fait qu'elle ne concerne le transfert que d'une particule ou d'un atome. Donc l'échange électronique doit nécessairement se faire en deux étapes. Nous formulons le mécanisme de la décomposition de l'oxalate d'argent de la façon suivante :

- $$\begin{aligned}
 (1) \quad & \langle \text{Ag}^+ \rangle_+^0 + ()_0^0 \rightleftharpoons (\text{Ag}^+)_0^+ + \langle \rangle_+^- \\
 (2) \quad & (\text{Ag}^+)_0^+ + \langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0 \rightleftharpoons (\text{Ag}^0)_0^0 + \langle \text{C}_2\text{O}_4^- \rangle_2^0 \\
 (3) \quad & (\text{Ag}^+)_0^+ + \langle \text{C}_2\text{O}_4^- \rangle_{2-}^+ \rightleftharpoons (\text{Ag}^0)_0^0 + \langle \text{C}_2\text{O}_4 \rangle_{2-}^{0\ 2+} \\
 (4) \quad & \langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^{2+} \rightleftharpoons \langle \rangle_{2-}^{2+} + 2|\text{CO}_2| \\
 (5) \quad & (\text{Ag}^0)_0^0 \rightleftharpoons \text{Ag} + ()_0^0 \\
 (6) \quad & 2\langle \text{Ag}^+ \rangle_{+;v}^0 + \langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-;v}^0 + 2\langle \rangle_+^- + \langle \rangle_{2-}^{2+} \rightleftharpoons 2\langle \text{Ag}^+ \rangle_+^0 + \langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0
 \end{aligned}$$

Les cinq premières étapes correspondent au mécanisme que nous avons formulé de façon qualitative. Le bilan de ces cinq étapes est le suivant :



La phase superficielle s'appauvrit donc en espèces ioniques. Pour écrire la propagation de l'interface nous devons ajouter la réaction (6) de consommation des lacunes $\langle \rangle_{2-}^{2+}$ et $2\langle \rangle_+^-$ qui s'accompagne du passage dans la phase superficielle d'une unité de construction $|2\langle \text{Ag}^+ \rangle_{+;v}^0 + \langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-;v}^0|$. Cette unité de construction appartient aux *couches internes du cristal*. La molécularité élevée de l'étape (6) n'abaisse pas la probabilité de réaction puisqu'elle représente simplement "l'avancement" d'une unité de construction.

Cette écriture du mécanisme appelle un certain nombre de remarques :

- la décomposition de l'anion oxalate se fait sans passer par les espèces intermédiaires carbonate $\langle \text{CO}_3^{2-} \rangle_{2-}^0$ et oxyde $\langle \text{O}^{2-} \rangle_{2-}^0$. Nous avons expliqué au chapitre II-4 qu'un tel mécanisme conduirait inévitablement à un bilan de la réaction modifié par la présence d'hydrogène, ce qui n'a pas été observé.

- nous n'avons pas tenu compte d'une adsorption éventuelle du gaz carbonique à la surface de l'oxalate. L'écriture de cette étape supplémentaire introduirait des corrections mineures pour le calcul de la vitesse.

- nous avons supposé que toutes les espèces sont dissociées ce qui est conforme aux mesures de conductivité en présence d'un cation étranger.

VI-3-3 - Calcul de la vitesse de réaction dans l'hypothèse de l'étape limitante. Compatibilité avec les résultats expérimentaux

Le calcul de la vitesse de réaction à partir du mécanisme peut se faire de la même façon que pour la décomposition du carbonate d'argent, en supposant une étape limitante et toutes les autres équilibrées. Nous rappelons que cette méthode de calcul nécessite un certain nombre d'hypothèses qui sont acceptables pour la décomposition de l'oxalate d'argent en atmosphère inerte.

- Les variables degré d'avancement d'une part, température et pression de gaz carbonique d'autre part sont séparées dans l'expression de la vitesse. Cette hypothèse est confirmée par la déformation affine des courbes d'évolution de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (I) en atmosphère inerte.

- Les phénomènes de diffusion (CO_2 au travers de l'argent formé) ne sont pas limitants, ce qui suppose que la couche d'argent est suffisamment poreuse.

- Enfin nous supposons que la réaction progresse par propagation d'un interface plan.

Le système est toujours très loin de l'équilibre en raison de l'exothermicité de la réaction (cf. chapitre I). La vitesse dans le sens inverse est donc toujours négligeable devant la vitesse dans le sens direct. Cette caractéristique impose qu'au moins une étape est elle-même fortement déséquilibrée ; parmi ces étapes irréversibles il y a nécessairement l'étape limitante.

Le calcul de la vitesse est beaucoup plus compliqué que dans le cas de la décomposition du carbonate d'argent pour lequel nous avons présenté le détail des opérations (chapitre IV). Nous devons faire des simplifications pour aboutir à des expressions pas trop complexes qui peuvent être comparées avec les données expérimentales : nous supposons que tous les défauts sont dilués, c'est-à-dire :

$$|(\text{Ag}^+)_0^+| \ll |()_0^0|$$

$$|<\text{C}_2\text{O}_4^->_{2-}^+| + |<\text{C}_2\text{O}_4>_{2-}^{0\ 2+}| + |< >_{2-}^{2+}| \ll |<\text{C}_2\text{O}_4^{2-}>_{2-}^0|$$

$$|< >_+^-| \ll |<\text{Ag}^+>_+^0|$$

Ce type d'hypothèse est couramment admis pour calculer la concentration des défauts à l'équilibre dans un cristal semi-conducteur (VI-17).

Enfin pour que l'expression calculée de la vitesse soit compatible avec les résultats expérimentaux il faut que cette expression :

- suive la loi d'ARRHENIUS
- soit indépendante de la pression de gaz carbonique.

Nous ne présentons pas les résultats des calculs qui sont encore très complexes en dépit des simplifications apportées.

On peut résumer l'étude quantitative du mécanisme de la façon suivante :

- Hypothèses de calcul :

- * une étape est limitante, loin de l'équilibre, toutes les autres sont à l'équilibre
- * tous les défauts ponctuels sont dilués

- On obtient une expression de la vitesse compatible avec les résultats expérimentaux si les étapes suivantes sont limitantes.

* étape (1) dans tous les cas

* étapes (2) - (3) - (4) si un défaut ponctuel,

$$(\text{Ag}^+)_0^+ \text{ ou } < >_{2-}^{2+}, \text{ est prédominant.}$$

Le tableau VI-1 explicite les expressions calculées de la vitesse dans chacun des cas purs :

Tableau VI-1

Expression de la vitesse dans les différents cas purs de cinétique pour la décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Cas pur de cinétique	Défaut prédominant	Expression calculée de la vitesse
(1)		$V = V_1 = k'_1 = k'_{10} \exp(-\frac{E_1}{RT})$
(2)	$(M^+)_0^+$	$V = V_2 = k'_2 \sqrt{\frac{K_1}{C}} = \sqrt{\frac{1}{C}} k'_{20} K_{10}^{1/2} \cdot \exp(-\frac{E_2 + \frac{\Delta H_1}{2}}{RT})$ *
	$< \begin{matrix} 2+ \\ > 2- \end{matrix}$	$V = k'_2 K_1 \sqrt[3]{4K_6}$
(3)	$(M^+)_0^+$	$V = k'_3 K_2 K_5 \sqrt{\left(\frac{K_1}{C}\right)^3}$
	$< \begin{matrix} 2+ \\ > 2- \end{matrix}$	$V = 4k'_3 K_1^3 K_2 K_5 K_6$
(4)	$(M^+)_0^+$	$V = k'_4 K_2 K_3 K_5^2 \frac{K_1}{C}$
	$< \begin{matrix} 2+ \\ > 2- \end{matrix}$	$V = \sqrt[3]{16} k'_4 K_1^2 K_2 K_3 K_5^2 K_6^{2/3}$

* C désigne le rapport des sites interstitiels aux sites cationiques.

$(M^+)_0^+$ prédominant signifie que :

$$|(M^+)_0^+| \gg |< \text{C}_2\text{O}_4^- >_{2-}^+| + |< \text{C}_2\text{O}_4 >_{2-}^{0 \ 2+}| + |< >_{2-}^{2+}|$$

- Un cas pur de cinétique est plus vraisemblable que les autres ; il s'agit du cas où l'étape (2) est limitante et les cations interstitiels $(Ag^+)_0^+$ sont les défauts prédominants. L'expression de la vitesse est alors la suivante :

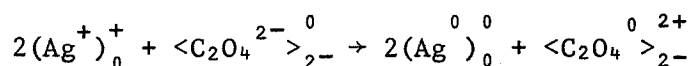
$$V = V_2 = k'_2 \sqrt{\frac{K_1}{C}} = v_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

avec $E_A = E_2 + \frac{\Delta H_1}{2} = 27,5 \text{ kcal/mole}$

$$\begin{aligned} \text{et } v_0 &= \sqrt{\frac{1}{C}} k'_{20} K_{10}^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{C}} k'_{20} \exp\left(\frac{\Delta S_1^0}{2R}\right) \\ &= 1,35 \cdot 10^{13} \cdot \text{mn}^{-1} \end{aligned}$$

Dans la suite de cette étude nous explorerons précisément la compatibilité du mécanisme avec l'influence des gaz actifs quand l'étape limitante est l'étape (2).

Remarque 1 : On aurait pu imaginer que l'échange électronique entre les deux électrons de l'anion et le cation se fasse en une étape unique, suivant la réaction :



Alors $V = V_2 = k'_2 \frac{K_1}{C}$

Nous montrerons dans la suite que l'étude de l'influence de la pression d'un gaz réducteur sur la vitesse permet d'exclure cette hypothèse.

Remarque 2 : Le mécanisme proposé peut être généralisé sans difficulté au cas de la décomposition d'un solide $M^+ X^-$ à défauts de FRENKEL.

VI-4 - Proposition d'un mécanisme réactionnel pour la décomposition de l'oxalate d'argent dans une atmosphère oxydante ou réductrice

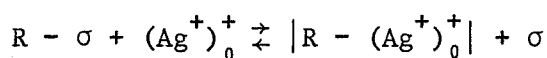
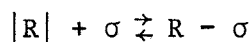
Nous rappelons que l'hydrogène et plus généralement une atmosphère réductrice ont un effet catalytique sur la réaction, tandis qu'une atmosphère oxydante a un effet inhibiteur (cf. chapitre V).

Nous avons montré au début du chapitre que l'analyse des effets thermiques de la réaction permet d'interpréter l'influence de ces gaz par la création de chemins parallèles. Nous allons proposer un mécanisme pour ces chemins réactionnels.

VI-4-1 - Mécanisme de la réaction en présence d'un gaz réducteur

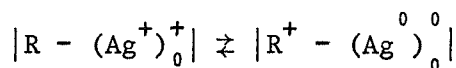
VI-4-1-1 - Formulation du mécanisme

Par définition un gaz réducteur est susceptible de donner un électron. Quand cet électron est cédé à un site d'adsorption à la surface d'un solide, on dit qu'il y a adsorption forte au sens de WOLKENSTEIN (VI-14). Les sites accepteurs d'électrons sur la phase superficielle sont préférentiellement les cations interstitiels $(Ag^+)_0^+$. L'adsorption forte du gaz réducteur $|R|$ à la surface de l'oxalate d'argent s'écrit donc :



où σ désigne un site d'adsorption faible.

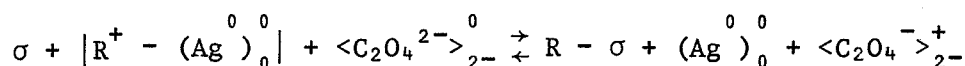
$|R - (Ag^+)_0^+|$ représente une liaison à un électron entre le cation $(Ag^+)_0^+$ et le réducteur R. On peut dire plus exactement qu'il y a résonance entre les deux formes :



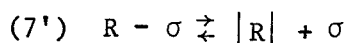
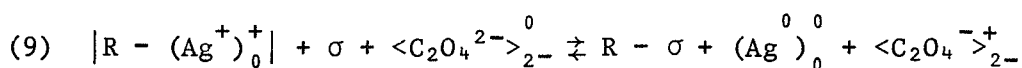
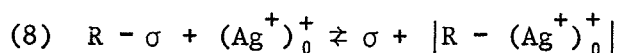
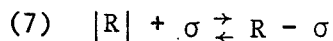
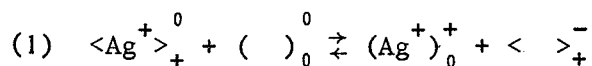
Nous utiliserons dans la suite plutôt la deuxième forme.

Pour le calcul de la vitesse de réaction nous admettrons que le gaz et son site d'adsorption se comportent comme une espèce unique.

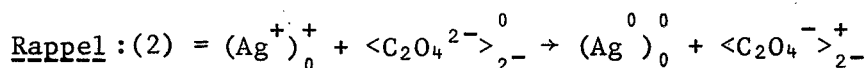
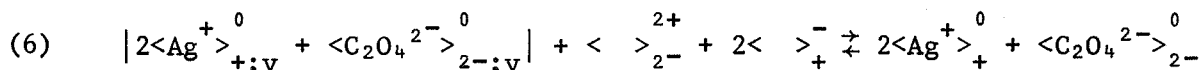
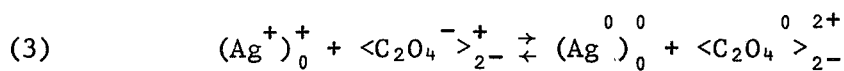
Le gaz catalyseur $|R|$ est restitué au cours de la réaction. Il doit alors récupérer un électron sur un donneur qui ne peut être que l'anion $<C_2O_4^{2-}>_{2-}^0$, soit :



Finalement l'effet catalytique d'un réducteur $|R|$ peut se traduire par le mécanisme suivant en deux chemins parallèles :



(2)



L'étape limitante est forcément l'étape (2) associée à une des étapes (7) - (8) - (9) - (7') du chemin parallèle. Il est vraisemblable que l'échange électronique (9) est encore l'étape la plus lente sur le chemin catalytique. La catalyse sera effective si la vitesse suivant (7) - (8) - (9) - (7') est plus rapide que suivant (2).

Nous avons calculé l'expression de la vitesse en fonction de la pression du réducteur P_R dans les deux cas où les étapes limitantes sont les couples

(2) et (8)

ou (2) et (9).

Si on fait les approximations habituelles, les expressions trouvées pour la vitesse sont les suivantes :

$$V = V_2 + V_8 = \sqrt{\frac{K_1}{C}} \frac{1}{\left(1 + \frac{K_7 P_R}{K_1^2 K_3 K_4 K_5^2 K_6 K_9}\right)^{1/2}} (k'_{2\ 2} + k'_{8\ 8} D \frac{K_7 P_R}{1 + K_7 P_R})$$

$$= A \left(\frac{1}{1 + B P_R} \right)^{1/2} (k'_{2\ 2} + k'_{8\ 8} \frac{C P_R}{1 + D P_R})$$

$$\text{et } V = V_2 + V_9 = \sqrt{\frac{K_1}{C}} \left(\frac{1}{1 + K_7 K_8 P_R} \right)^{1/2} (k'_{2\ 2} + k'_{9\ 9} K_8 \frac{K_7 P_R}{1 + K_7 P_R})$$

$$= A' \left(\frac{1}{1 + B' P_R} \right)^{1/2} (k'_{2\ 2} + k'_{9\ 9} C' \frac{P_R}{1 + D' P_R})$$

On constate que si les étapes limitantes sont (2) et (8), la vitesse peut dépendre de la pression P de gaz carbonique, alors que si ces étapes limitantes sont (2) et (9) la vitesse ne dépend pas de la pression de ce gaz.

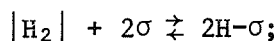
Il n'y aura effet catalytique que si les rapports des constantes de vitesse vraies $\frac{k'_{8\ 8}}{k'_{2\ 2}}$ et $\frac{k'_{9\ 9}}{k'_{2\ 2}}$ sont supérieurs à une valeur k'_0 , c'est-

à-dire si le transfert électronique est plus favorable sur les hydrogènes fortement adsorbés que sur les cations interstitiels ; les hydrogènes fortement adsorbés sont alors des sites accepteurs de la bande interdite correspondant à un niveau d'énergie plus bas que les sites accepteurs constitués par les cations interstitiels.

VI-4-1-2 - Comparaison de l'expression calculée de la vitesse avec les mesures sous pression d'hydrogène

Nous avons contrôlé que la vitesse de réaction mesurée en présence d'hydrogène n'est pas influencée par une pression de gaz carbonique. Nous pouvons en déduire que l'étape (9) est la seule étape limitante possible de notre modèle.

D'autre part l'adsorption de l'hydrogène s'accompagne généralement d'une dissociation. L'étape (7) s'écrit alors :



et la vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = \sqrt{\frac{K_1}{C}} \sqrt{\frac{1}{1+K_7K_8P_{H_2}^{1/2}}} |k'_2 + k'_9 \frac{K_7K_8P_{H_2}^{1/2}}{1+K_7P_{H_2}^{1/2}}|$$

Nous avons vu qu'il n'est pas possible de tester cette expression sur les courbes expérimentales isothermes en raison de la non-affinité des courbes d'évolution $v(P_{H_2})$. Ce contrôle peut être obtenu sur les courbes non isothermes d'Analyse Thermique Différentielle, de la façon suivante :

On peut admettre que la température de début de décomposition T_d , mesurée en présence d'hydrogène est significative du processus catalytique pratiquement seul (nous avons montré (figure V-15) que dans les premiers instants de la réaction le chemin catalytique est nettement plus favorable). La vitesse de la réaction est donc égale à :

$$v_9 \approx \sqrt{\frac{K_1}{C}} k'_9 \frac{K_7K_8P_{H_2}^{1/2}}{1+K_7P_{H_2}^{1/2}} \sqrt{\frac{1}{1+K_7K_8P_{H_2}^{1/2}}}$$

Dans le domaine des basses pressions d'hydrogène cette expression se simplifie et

$$V = V_9 \approx k'_9 \sqrt{\frac{K_1}{C}} K_7 K_8 P_{H_2}^{1/2} = K_{09} \exp\left(-\frac{E_{A9}}{RT}\right) P_{H_2}^{1/2}$$

avec $E_{A9} = E_9 + \frac{\Delta H_1}{2} + \Delta H_7 + \Delta H_8,$

soit :

$$(a) \quad \ln V = \ln V_9 \approx \ln K_{09} + \frac{1}{2} \ln P_{H_2} - \frac{E_{A9}}{RT}$$

La température T_d de début de décomposition correspond à la vitesse minimale V_m détectée par l'appareil. Cette vitesse minimale est indépendante de la pression d'hydrogène. Si dans l'expression (a) on écrit

$$\ln V = \ln V_m = \text{Constante},$$

on trouve la relation suivante entre la température de début de décomposition T_d et la pression d'hydrogène P_{H_2} :

$$\ln P_{H_2} = 2 \frac{E_{A9}}{RT_d} + C^{te}$$

Sur la figure VI-6 nous avons reporté la courbe expérimentale $\ln P_{H_2} = f\left(\frac{1}{T_d}\right)$. Dans le domaine des basses pressions ($P_{H_2} < 40$ torrs) cette courbe est une droite. Pour des pressions plus élevées on observe l'effet de saturation prévu par le calcul et la température T_d évolue peu avec la pression.

La pente de la courbe $\ln P_{H_2} = f\left(\frac{1}{T_d}\right)$ mesurée aux basses pressions d'hydrogène donne la valeur suivante pour l'énergie d'activation apparente :

$$E_{A9} \approx 25,5 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur comparée à l'énergie d'activation mesurée sur le chemin principal dans une atmosphère inerte,

$$E_{A2} \approx 27,5 \text{ kcal/mole},$$

confirme que l'énergie d'activation suivant le chemin catalytique est un peu inférieure à celle du chemin principal. Ce résultat est conforme aux prévisions à partir de l'analyse qualitative des courbes A.T.D. :

$$E_{A9} < E_{A2}$$

chemin (2)

chemin (1)

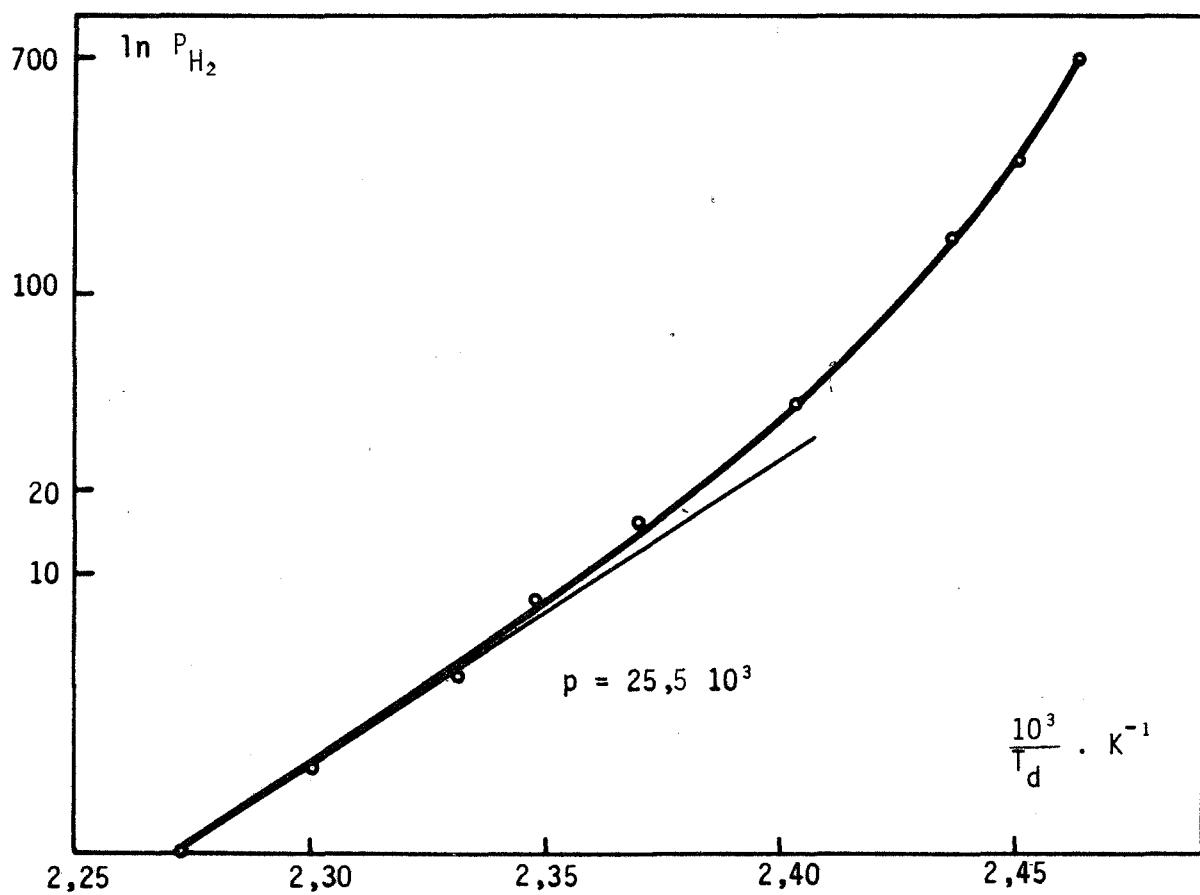
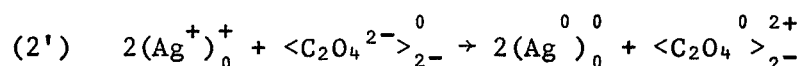


figure VI-6

Influence de la pression d'hydrogène sur la température de début de décomposition de $Ag_2C_2O_4$ I

Cette confrontation favorable entre les résultats expérimentaux mesurés en analyse non isotherme et la vitesse calculée à partir du modèle est particulièrement encourageante. Elle permet de confirmer deux hypothèses que nous avons faites :

- l'hydrogène se dissocie au moment de l'adsorption.
- l'étape limitante de l'échange électronique ne concerne bien qu'un seul cation interstitiel. En effet, si les deux électrons de l'anion étaient transférés simultanément l'étape (2) s'écrirait :

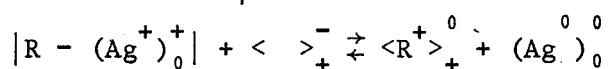


Il faudrait alors remplacer dans l'expression précédente de la vitesse le terme

$$P_{\text{H}_2}^{1/2} \text{ par } P_{\text{H}_2},$$

et l'énergie d'activation apparente serait double, soit $E_{\text{Ag}} \approx 51 \text{ kcal/mole}$. Cette valeur serait supérieure à l'énergie d'activation du chemin principal ce qui est incompatible avec un processus catalytique.

Remarque 1 : Il est possible d'écrire une interaction entre les sites cationiques vacants $\langle \rangle_+^+$ et le complexe d'adsorption $|\text{R} - (\text{Ag}^+)_0^+|$:



L'échange électronique entre l'anion $\langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0$ et le défaut ponctuel $\langle \text{R}^+ \rangle_+^0$ permet la propagation de la réaction :



L'intervention de ces deux nouvelles étapes dans le processus catalytique conduit à des expressions calculées de la vitesse identiques aux précédentes.

Remarque 2 : Application de la théorie des sauts au calcul de la vitesse

La théorie des sauts (VI-15) donne pour expression de la vitesse d'un processus élémentaire :

$$V \approx F \cdot \frac{kT}{h} C_1 \exp(-E_0/RT)$$

où C_1 est la concentration en particules par unité de surface en position initiale,

F un facteur de probabilité qui traduit l'état d'occupation du niveau d'énergie où la particule doit aboutir,

E_0 l'énergie d'activation du saut.

Dans le cas de la décomposition de l'oxalate d'argent, la particule qui effectue le saut est un électron appartenant à l'anion $\langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0$. Si on fixe sa concentration à la surface égale à 1 ($C_1 = 1$), la probabilité de saut qui caractérise le nombre de places disponibles correspond à la fraction molaire de sites accepteurs, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} - \text{ en atmosphère inerte } F &= \frac{|(\text{Ag}^+)_0^+|}{|\langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0|} = |(\text{Ag}^+)_0^+| \\ - \text{ en atmosphère réductrice } F' &= \frac{|[\text{H}^+ - (\text{Ag}^0)_0^0]|}{|\langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0|} = |[\text{H}^+ - (\text{Ag}^0)_0^0]| \end{aligned}$$

A partir de la connaissance du facteur préexponentiel $F \cdot \frac{kT}{h} \cdot C_1$, on peut déterminer la concentration en sites accepteurs, c'est-à-dire en cations interstitiels, à la surface de l'oxalate d'argent :

$$\text{Nous avons mesuré } v_0 \approx 1,35 \cdot 10^{13} \text{ mn}^{-1}$$

$$\text{Or } v_0 = F \cdot \frac{kT}{h} \cdot C_1 = F \cdot \frac{kT}{h} = 4,8 \cdot 10^{14} F$$

$$\text{Donc } F = \frac{|(\text{Ag}^+)_0^+|}{|\langle \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rangle_{2-}^0|} = \frac{1,35 \cdot 10^{13}}{4,8 \cdot 10^{14}} = 0,028$$

ou encore

$$\boxed{\frac{|(\text{Ag}^+)_0^+|}{|(\text{Ag}^+)_0^+|} = 0,014 \approx 1,5 \%}$$

Il y aurait donc, au moment de la réaction à 143°C, un peu plus de 1 % des cations argent qui seraient en position interstitielle. L'ordre de grandeur de cette valeur paraît tout à fait correct.

Pour les mesures dans une atmosphère d'hydrogène nous n'avons pas pu déterminer expérimentalement le facteur préexponentiel, mais nous en connaissons un minorant. En effet :

$$v_9 > v_2 \quad (\text{aux faibles degrés d'avancement})$$

$$v_{09} \exp\left(-\frac{E_{A_9}}{RT}\right) > v_{02} \exp\left(-\frac{E_{A_2}}{RT}\right)$$

$$\text{soit } v_{09} > 1,1 \cdot 10^{12} \text{ mn}^{-1}$$

$$\text{et } F' = \frac{||H^+ - (Ag^0)_0||}{|<Ag^+>_+^0|} > 1,15 \cdot 10^{-3}$$

ou encore

$$\boxed{\frac{||H^+ - (Ag^0)_0||}{|(Ag^+)_0^+|} > \frac{1}{11}}$$

Le premier terme de cette inégalité est une fonction croissante de la pression d'hydrogène. Pour des pressions élevées on conçoit que la fraction d'argents interstitiels où sont fortement adsorbés des hydrogènes, est voisine de 1. Ce résultat met bien en évidence l'effet catalytique.

VI-4-2 - Mécanisme de la réaction en présence d'un gaz oxydant

VI-4-2-1 - Formulation du mécanisme

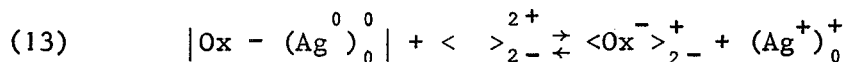
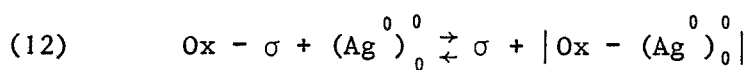
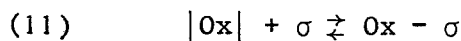
Le rôle inhibiteur des gaz oxydants sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent peut s'interpréter en tenant compte de l'adsorption forte de ce gaz sur les sites *donneurs* du cristal. Ces sites donneurs sont de deux types :

- d'une part les atomes d'argent interstitiels $(Ag^0)_0^0$

- d'autre part les anions $<C_2O_4^{2-}>_{2-}^0$. L'adsorption de l'oxydant piège alors les électrons de cet anion qui ne peut plus participer à l'avancement de la réaction.

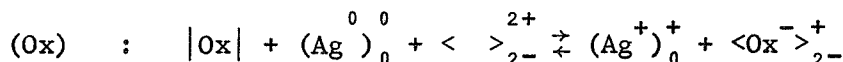
a) - Adsorption sur les atomes d'argent interstitiels

L'adsorption forte sur les atomes d'argent interstitiels peut s'accompagner d'une oxydation de ces atomes. On suppose de plus que l'oxydant qui a récupéré une charge négative peut réagir avec un site anionique vacant. Soit :

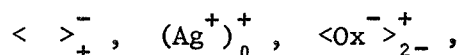


L'occupation d'un site anionique de l'oxalate par l'ion Ox^- n'est acceptable que dans la phase superficielle où les conditions d'empêchement stérique sont beaucoup moins sévères qu'à l'intérieur du cristal. En d'autres termes le site anionique vacant $< >_{2-}^{2+}$ joue le rôle d'un site d'adsorption pour l'oxydant fortement adsorbé.

On peut calculer la vitesse à partir du modèle en tenant compte des trois équilibres supplémentaires (11) - (12) - (13) que l'on peut condenser en un seul, noté (Ox) :



Si on fait de plus l'hypothèse que les défauts prédominants qui sont les seuls à intervenir dans l'équation de l'électroneutralité sont :

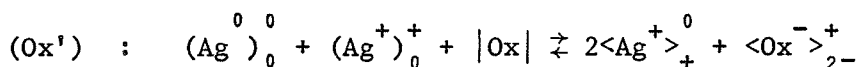


on trouve l'expression suivante de la vitesse :

$$V = V_2 = k'_2 \left(\frac{K_1}{P_{Ox}} \right)^{1/2} \frac{1}{C(1 + K_{Ox} \frac{K_1^2 K_5 K_6}{K_1^2 K_5 K_6})}$$

La vitesse est donc une fonction décroissante de la pression du gaz oxydant P_{Ox} .

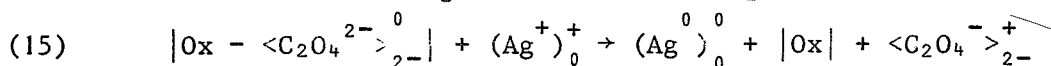
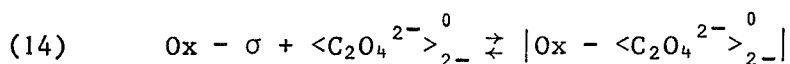
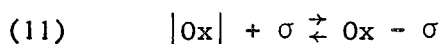
On peut s'étonner du rôle inhibiteur de l'oxydant alors qu'à partir de l'équilibre (Ox) on constate qu'une augmentation de la pression de ce gaz a pour effet de favoriser la création d'espèces actives pour la réaction $(Ag^+)_0^+$. En fait l'équilibre (Ox), est équivalent à l'équilibre (Ox') :



Ce nouvel équilibre fait bien apparaître la consommation des cations interstitiels $(Ag^+)_0^+$ par le gaz oxydant.

b) - Adsorption sur les anions

L'adsorption de l'oxydant sur les sites anioniques peut se formuler comme pour un réducteur par la création d'un chemin parallèle à l'étape (2) du chemin principal :



Ces étapes constituent un chemin catalytique qui peut accélérer la réaction dans certaines conditions de température et de pression. C'est le chemin noté (3) au début de ce chapitre.

Si on choisit pour étape limitante l'étape (15) d'échange électronique entre le complexe $|Ox - <C_2O_4^{2-}>_{2-}^{2+}|$ et le cation interstitiel $(Ag^+)_0^+$, l'expression de la vitesse est la suivante :

$$V = V_{(2)} + V_{(15)} = \left(\frac{K_1}{K_O} \right)^{1/2} \frac{1}{C \left(1 + \frac{x}{K_1^2 K_5 K_6} P_{O_x} \right)} \left(k'_{12} \frac{1}{1 + K_{13} K_{14} P_{O_x}} + k'_{15} \frac{K_{13} K_{14} P_{O_x}}{(1 + K_{13} K_{14} P_{O_x})(1 + K_{13} P_{O_x})} \right)$$

Cette expression est bien la somme :

- d'un terme décroissant avec la pression d'oxygène : $V_{(2)}$
- d'un terme qui peut croître dans le domaine des basses pressions d'oxygène, puis décroître ensuite : $V_{(15)}$.

Elle traduit la compétition entre l'effet catalytique et l'effet inhibiteur.

VI-4-2-2 - Comparaison de l'expression calculée de la vitesse avec les mesures sous pression d'oxygène

Notre étude expérimentale a effectivement mis en évidence l'ambivalence de l'oxygène. Ce gaz est le plus souvent un inhibiteur pour la réaction, mais dans certaines conditions il peut aussi être un catalyseur :

- la vitesse de réaction mesurée dans des conditions isothermes est continûment ralentie par l'oxygène pour les échantillons (I) et (II). Par contre cette vitesse est légèrement accélérée dans le domaine des basses pressions d'oxygène pour l'échantillon (III). (cf. figure V-19).

- l'analyse de l'effet thermique mesurée en A.T.D. sur l'échantillon (I) met en évidence un déplacement du pic principal caractéristique d'un *ralentissement de la vitesse*. Mais pour les pressions suffisantes d'oxygène, l'apparition d'épaulements peut s'interpréter par la création d'un chemin catalytique. (cf. figure V-14).

D'une façon qualitative notre modèle rend compte favorablement des observations expérimentales concernant l'influence de l'oxygène sur la vitesse de la réaction.

On peut procéder comme pour les mesures en présence d'hydrogène, à une confrontation quantitative des mesures d'Analyse Thermique Différentielle avec la vitesse calculée à partir du modèle. Cette comparaison est toutefois plus délicate pour les mesures en présence d'oxygène du fait de la compétition observée entre l'effet catalytique et l'effet inhibiteur.

Les mesures de vitesse sur l'échantillon (I) montrent que l'effet inhibiteur de l'oxygène est prédominant. Dans ces conditions l'expression de la vitesse peut se simplifier :

$$V \approx V_2 = k'_2 \left(\frac{K_1}{C} \frac{1}{1 + \frac{K_{O_2}}{K_1^2 K_5 K_6} P_{O_2}^{1/2}} \right)^{1/2}$$

D'autre part pour des pressions d'oxygène suffisamment élevées on peut faire l'approximation suivante :

$$\frac{K_{O_2}}{K_1^2 K_5 K_6} P_{O_2}^{1/2} \gg 1.$$

$$\text{Alors } V \approx V_2 \approx k'_2 \left(\frac{K_1}{C} \frac{K_1^2 K_5 K_6}{K_{O_2} P_{O_2}^{1/2}} \right)^{1/2}$$

On peut en déduire l'influence de la pression du gaz sur la température de début de réaction T_d :

$$\ln P_{O_2} = 4 \ln K''_{O_2} - \frac{4 E'_{A_2}}{RT_d} + C^{te}.$$

On remarque que l'énergie d'activation apparente pour le chemin principal en présence d'oxygène E'_{A_2} diffère de E_{A_2} en absence d'oxygène :

$$E'_{A_2} - E_{A_2} = \Delta H_1 + \frac{\Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_{O_2}}{2}$$

La figure VI-7 montre la répartition des couples expérimentaux $(\ln P_{O_2}, \frac{1}{T_d})$. Ils sont assez dispersés, surtout dans le domaine des basses pressions, ce que notre modèle laissait prévoir. On peut toutefois en déduire un ordre de grandeur pour l'énergie d'activation apparente :

$$37,5 \text{ kcal/mole} < E'_{A_2} < 62,5 \text{ kcal/mole}$$

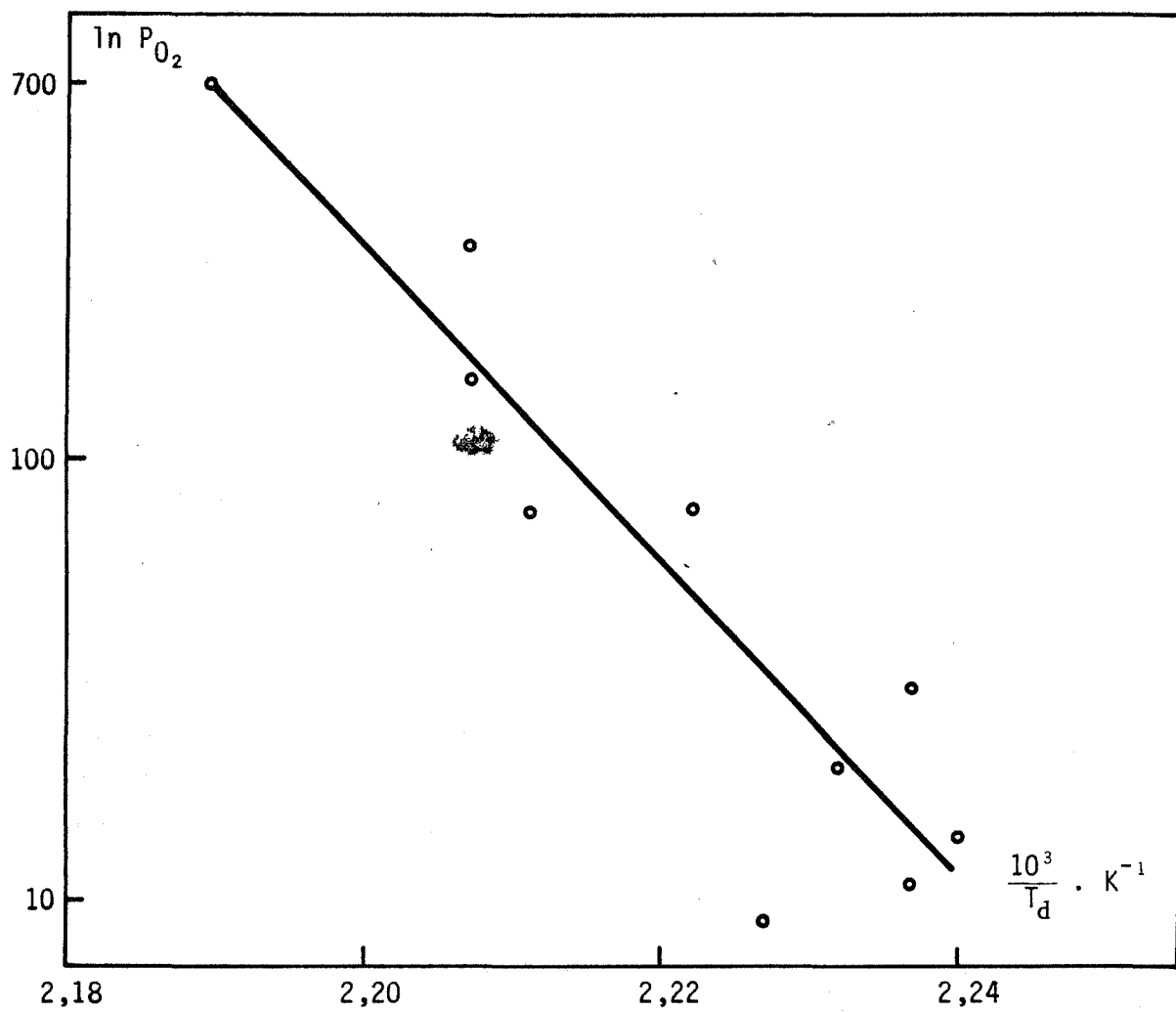


figure VI-7

Influence de la pression d'oxygène sur la température de début de décomposition de l'oxalate d'argent

Si on compare cette valeur avec l'énergie d'activation apparente du chemin principal en absence d'oxygène :

$$E_{A_2} \approx 27,5 \text{ kcal/mole},$$

on en déduit

$$\Delta H_1 + \frac{\Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_{O_2}}{2} \approx 22,5 - 12,5 \text{ kcal/mole}.$$

L'augmentation de l'énergie d'activation apparente due à l'oxygène est une raison supplémentaire de l'effet inhibiteur de ce gaz.

Nos mesures ne nous permettent pas d'évaluer l'énergie d'activation du chemin catalytique due à l'oxygène et donc de vérifier l'ordre des énergies d'activation proposées au début de ce chapitre.

Pour résumer cette étude on peut dire que l'influence des gaz oxydants et réducteurs sur la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent peut s'interpréter d'une façon symétrique en admettant que ces gaz s'adsorbent fortement sur les sites donneurs ou accepteurs de l'oxalate. Ils constituent alors des pièges plus ou moins stables pour les électrons de l'anion ou pour les espèces susceptibles de recevoir ces électrons.

Notre modèle a l'avantage d'expliquer que les gaz oxydants et réducteurs n'ont pas un comportement unique, inhibiteur pour les premiers, catalytique pour les seconds, mais que ce comportement peut évoluer suivant les conditions opératoires (pression-température-degré d'avancement-préparation).

VI-5 - Interprétation de l'influence des impuretés sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent

Nous n'avons étudié jusqu'ici l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de décomposition de l'oxalate d'argent que pour un type d'échantillon noté (I). Nous nous proposons dans ce chapitre de rendre compte de l'effet de la préparation sur la vitesse dans le cadre du mécanisme réactionnel que nous avons formulé.

Nous rappelons que la vitesse de décomposition des différents échantillons peut être corrélée avec le taux d'impuretés en ions nitrates :

$$v_{(II)} > v_{(I)} > v_{(III)}$$

Préparation (II) :	0,1 mg NO ₃ ⁻ /g. Ag ₂ C ₂ O ₄
Préparation (I) :	0,4 " "
Préparation (III):	2,8 " "

VI-5-1 - Existence de solutions solides d'ions nitrate dans l'oxalate d'argent

Les ions nitrate présents dans les différentes préparations de l'oxalate d'argent peuvent se trouver soit dans la phase oxalate s'il y a miscibilité soit dans une phase distincte.

Il n'y a aucune raison pour que la présence d'ions nitrate dans une phase distincte ait des conséquences sur la cinétique de décomposition de l'oxalate. Il faut que les ions nitrate soient présents dans la phase oxalate pour qu'ils puissent jouer un rôle sur la vitesse de réaction. On peut dire que l'influence de la pollution par les ions nitrate sur la décomposition de Ag₂C₂O₄ est une preuve de la miscibilité de ces ions dans l'oxalate.

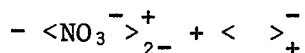
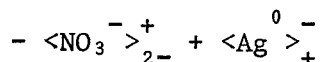
La difficulté est de savoir sous quelle forme le nitrate et l'oxalate coprécipitent dans la phase oxalate. Nous allons envisager différents cas possibles et nous confronterons les résultats expérimentaux avec les conséquences prévisibles de ces défauts sur la vitesse de réaction dans le cadre du modèle réactionnel précédemment établi.

Modèles de solutions solides nitrate-oxalate d'argent

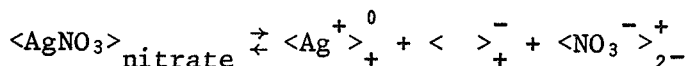
Les ions nitrate peuvent se trouver dans la phase oxalate soit en insertion soit en substitution. Nous excluons le cas où ces ions sont en position d'insertion qui est peu vraisemblable compte tenu de leur taille (les ions nitrate sont plans et la distance N-O est de 1,22 Å). (VI-16).

Les ions nitrate en substitution des ions oxalate sont nécessairement associés à d'autres défauts de structure qui conservent l'électroneutralité du cristal. Nous allons donner quelques exemples :

- $\langle \text{NO}_3^- \rangle_{2-}^+ + e^-$. La pollution par les ions nitrate rendrait le cristal conducteur. Nous avons contrôlé qu'il n'en est rien.



On peut remarquer que la solubilité d'une unité de construction de AgNO_3 dans une unité de construction de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ s'écrit globalement :



et fait donc intervenir les défauts du troisième type. Nous allons donc étudier de façon détaillée les conséquences de ce type de défaut sur la vitesse de réaction.

VI-5-2 - Conséquences des impuretés NO_3^- sur l'expression de la vitesse de décomposition de $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans le cadre du modèle réactionnel

Elimination des impuretés NO_3^-

On peut penser que les impuretés nitrate NO_3^- en solution sont réparties de façon uniforme dans tout le volume du cristal oxalate. Nous appellerons d leur fraction molaire dans les sites d'oxalate,

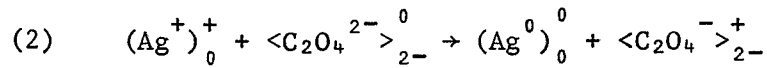
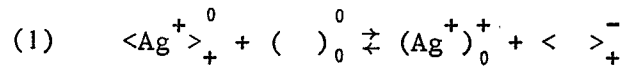
$$d = \frac{|\langle \text{NO}_3^- \rangle_{2-}^+|}{A}$$

Quand la réaction progresse, ces impuretés ne participent pas à la réaction globale et elles ont tendance à s'accumuler à la surface où elles finissent par s'éliminer par démixtion. Nous supposons pour simplifier que leur élimination se fait de façon continue et que la concentration en défauts à la surface est proportionnelle à la concentration mesurée sur l'ensemble de l'échantillon.

VI-5-2-1 - Conséquences des impuretés NO_3^- sur la vitesse en présence d'un gaz inerte

Pour présenter clairement notre interprétation du rôle des impuretés NO_3^- sur la vitesse, il est nécessaire d'explicitier quelques calculs.

Nous n'étudierons qu'un modèle simplifié du mécanisme réactionnel, réduit aux deux premières étapes. Ce modèle simplifié est suffisant pour rendre compte de la vitesse de réaction dans une atmosphère inerte ou de gaz carbonique. Donc :



Nous choisissons les notations suivantes :

$$\alpha = \frac{|< >_+^-|}{A} ;$$

$$\beta = \frac{|(Ag^+)_0^+|}{B} ;$$

$$\text{et } d = \frac{2|<NO_3^{-}>_{2-}^+|}{A}$$

L'expression de la vitesse est celle de l'étape limitante (2) :

$$V = V_2 = k'_2 \beta , \text{ si les défauts sont dilués.}$$

La condition d'électroneutralité s'écrit :

$$\alpha = C\beta + d \quad (C = \frac{B}{A})$$

L'équilibre (1) impose la relation :

$$K_1 = \alpha\beta$$

La concentration en cations interstitiels β est solution de l'équation du second degré :

$$C\beta^2 + d\beta - K_1 = 0$$

Cette concentration β est une fonction décroissante du taux d'impuretés d :

$$\frac{d(\beta)}{d(d)} = - \frac{C\beta}{d + 2C\beta} < 0$$

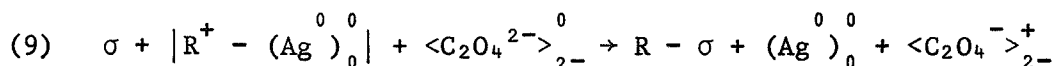
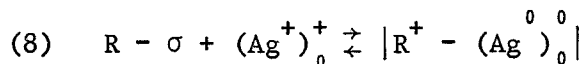
La vitesse V est proportionnelle à β , C'est donc aussi une fonction décroissante du taux d'impuretés (d) :

$$\boxed{\frac{dV}{d(d)} < 0}$$

On retrouve bien le résultat expérimental.

VI-5-2-2 - Conséquence des impuretés sur la vitesse en présence d'un gaz réducteur

Nous avons interprété l'influence catalytique d'un gaz réducteur $|R|$ par la création d'un processus catalytique parallèle formulé de la façon suivante :



Si μ désigne la fraction molaire des espèces $|R^+ - (Ag^+)_0^+|$, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$\alpha \approx C(\beta + \mu) + d$$

D'autre part :
$$K_8 = \frac{\mu}{\beta} \frac{1 + K_7 P_R}{K_7 P_R} \quad \text{où } P_R \text{ est la pression du réducteur}$$

$$\text{et} \quad K_1 = \alpha \cdot \beta.$$

La concentration en cations interstitiels β est solution de l'équation :

$$(1 + K_8 P_R) C \beta^2 + d \beta - K_1 = 0$$

$$\text{et} \quad \mu = \frac{K_7 K_8}{1 + K_7 P_R} \cdot P_R \cdot \beta$$

La vitesse de la réaction est la somme des vitesses des étapes limitantes (2) et (9), soit :

$$V = V_2 + V_9 = k'_2 \beta + k'_9 \frac{\mu}{1 + K_7 P_R}$$

On montre à partir de ces expressions que V_2 est une fonction décroissante de P_R et V_9 une fonction croissante de P_R dans un domaine restreint de pression, quel que soit le taux d'impuretés d . Conformément aux mesures l'effet catalytique est conservé quand le solide est pollué.

Nous avons observé que l'influence catalytique de l'hydrogène est exaltée par la présence des impuretés NO_3^- . Pour étudier l'influence des impuretés sur l'efficacité catalytique d'un gaz réducteur dans le cadre de notre modèle, il suffit en principe d'étudier la dérivée seconde :

$$\left(\frac{\partial}{\partial(d)} \left(\frac{\partial V}{\partial P_R} \right)_d \right)_{P_R} = f(d, P_R)$$

Si cette dérivée seconde est négative, la présence d'impuretés a tendance à atténuer l'effet catalytique ; si au contraire elle est positive, les impuretés exaltent l'effet catalytique.

On ne connaît l'influence combinée du dopage et de la pression d'un réducteur que sur le chemin catalytique.

Pour calculer le signe de f il faut donc étudier le signe de l'expression :

$$\left(\frac{\partial}{\partial(d)} \left(\frac{\partial V_9}{\partial P_R} \right)_d \right)_{P_R} = \left(\frac{\partial}{\partial(d)} \left(\frac{\frac{\partial}{\partial P_R} \frac{P_R}{(1+K_7 P_R)^2} \beta}{d P_R} \right)_d \right)_{P_R}$$

Cette expression est malheureusement très complexe et il est exclu de pouvoir faire une étude de son signe. Le modèle ne peut donc pas être testé sur ce point.

VI-5-2-3 - Conséquence des impuretés sur la vitesse en présence d'un gaz oxydant

Nous nous limitons à l'étude de l'influence des impuretés en ions nitrate sur la vitesse de réaction suivant le chemin principal en présence d'un gaz oxydant, à l'exclusion du chemin catalytique ainsi créé.

Si μ' désigne la fraction molaire des espèces $\langle \text{Ox}^- \rangle_{2-}^+$, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$\alpha \approx C\beta + \mu' + d$$

La concentration en cations interstitiels β est alors solution de l'équation :

$$C\beta^2 \left(1 + \frac{K_{\text{Ox}}}{K_1^2 K_5 K_6} P_{\text{Ox}} \right) + \beta d - K_1 = 0$$

On peut montrer que la vitesse $V = V_2 = k'_2 \beta$ est une fonction décroissante de la pression de l'oxydant quel que soit le taux d'impuretés d .

$$\left(\frac{d\beta}{dP_{Ox}}\right)_d < 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{dV_2}{dP_{Ox}}\right)_d < 0 \quad \forall P_{Ox}$$

On peut recommencer comme pour l'étude en présence d'un gaz réducteur, l'examen de l'influence des impuretés sur l'efficacité inhibitrice d'un gaz oxydant, dans le cadre de notre modèle.

La dérivée seconde,

$$\left(\frac{\partial}{\partial(d)} \left(\frac{\partial V}{\partial P_{Ox}}\right)_d\right)_{P_{Ox}} = f(d, P_{Ox}),$$

est positive quelles que soient la pression de l'oxydant et la concentration en impuretés. Ce résultat signifie que la présence d'impuretés a pour effet d'*atténuer* l'influence inhibitrice d'un gaz oxydant sur la vitesse de la réaction. C'est bien ce que nous avons observé expérimentalement. Pour un échantillon très pollué le gaz oxydant peut même avoir une légère influence catalytique.

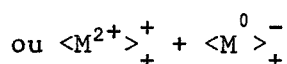
Notre modèle permet donc de rendre compte de façon satisfaisante aussi bien de l'influence des gaz oxydants et réducteurs que des impuretés nitrate sur la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent.

VI-5-2-4 - Interprétation de l'influence des impuretés cationiques sur la vitesse de réaction

Nous nous proposons de donner ici une interprétation simple de l'effet inhibiteur observé par BOLDYREV des impuretés cationiques de degré d'oxydation supérieur à I, par exemple M^{2+} .

Soit x la fraction de sites cationiques occupée par des cations étrangers M^{2+} .

La conservation de l'électroneutralité du cristal impose que les cations étrangers $\langle M^{2+} \rangle_+^+$ soient associés à un défaut de charge -1 . On peut imaginer les assemblages suivants :



BOLDYREV a montré que les cations M^{2+} sont en majorité en substitution des cations $\langle Ag^+ \rangle_+^+$. On peut donc négliger la fraction de cations étrangers en position interstitielle.

Il faudrait tenir compte de ces cations étrangers en position interstitielle, même en concentration très faible, s'ils représentaient des accepteurs d'électrons plus efficaces que les cations argent. Le caractère fortement électropositif des cations argents (supérieur aux éléments considérés) permet d'exclure cette hypothèse.

Le calcul de la concentration des différentes espèces dans le cadre du modèle général, donne les relations suivantes :

$$\alpha = C\beta + x$$

$$K_1 = \alpha\beta$$

La concentration en cations interstitiels $|(M^+)_0^+| = \beta$ est solution de l'équation :

$$C\beta^2 + \beta x - K_1 = 0$$

On vérifie que β est une fonction décroissante de x comme pour le dopage par les impuretés nitrate :

$$\frac{d\beta}{dx} = - \frac{\beta}{2C\beta + x} < 0$$

La vitesse de réaction en présence d'un gaz inerte est proportionnelle à β ; elle devrait donc décroître avec le dopage par des cations étrangers. Cette prévision est bien conforme aux résultats expérimentaux publiés par BOLDYREV.

D'après notre modèle l'influence d'impuretés anioniques NO_3^- ou d'impuretés cationiques M^{2+} qui introduisent un excès de charge effective de $+1$ dans le cristal ont donc le même effet sur la vitesse de réaction. Il serait intéressant en particulier de vérifier ce résultat quand on opère en présence de gaz oxydants ou réducteurs et de contrôler que l'efficacité de ces gaz évolue dans le même sens pour les deux types de dopage.

- CONCLUSION -

Bilan des résultats expérimentaux

L'influence de l'atmosphère gazeuse sur la vitesse de décomposition du carbonate et de l'oxalate d'argent se résume simplement en distinguant le gaz de la réaction (gaz carbonique) et les gaz étrangers qui ont un effet inhibiteur ou catalytique.

- Le gaz carbonique a un effet inhibiteur sur la vitesse de décomposition de carbonate d'argent et il peut "bloquer" complètement cette réaction. Ce résultat est caractéristique d'une réaction qui se passe près de l'équilibre.

Ce gaz est pratiquement sans effet sur la décomposition de l'oxalate d'argent. La réaction se passe très loin de l'équilibre et on peut la considérer comme irréversible.

- Certains gaz accélèrent la réaction. Il s'agit de :

- * la vapeur d'eau pour la décomposition du carbonate,
- * l'hydrogène et d'une façon générale les vapeurs réductrices pour la décomposition de l'oxalate d'argent.

Ces gaz ne modifient pas le bilan enthalpique global de la réaction. Ils se comportent donc comme de véritables *catalyseurs gazeux*.

- La vitesse de réaction est diminuée :

- * par l'oxygène dans un certain domaine de pression pour la décomposition du carbonate,
- * par l'oxygène et les vapeurs oxydantes pour la décomposition de l'oxalate d'argent.

Le taux d'impuretés en ions nitrate modifie considérablement la vitesse de décomposition de l'oxalate d'argent ; une augmentation de ces impuretés diminue la vitesse.

Il existe une corrélation entre l'influence de l'atmosphère gazeuse et les impuretés du solide. Les gaz "actifs" pour la décomposition de l'oxalate d'argent ont une "activité" différente suivant la pureté de l'échantillon.

L'effet catalytique des gaz réducteurs est exalté par la présence d'impuretés NO_3^- dans l'échantillon, alors que l'effet inhibiteur des gaz oxydants est au contraire atténué par les mêmes impuretés.

Cette description rapide des résultats expérimentaux sur la vitesse de décomposition du carbonate et de l'oxalate d'argent masque la complexité des phénomènes. La comparaison des vitesses à un degré d'avancement donné dans des conditions isobares et isothermes n'a de sens que si les courbes d'évolution demeurent affines entre elles pour les différentes valeurs du paramètre. Nous avons constaté :

- que les courbes d'évolution demeurent affines entre elles pour la décomposition du carbonate d'argent dans une atmosphère *de nature donnée*.

- que les courbes d'évolution ne sont plus affines entre elles quand on étudie l'influence de la pression d'un oxydant ou d'un réducteur sur la décomposition de l'oxalate d'argent. L'effet de ces gaz est donc fonction du degré d'avancement de la réaction, ce qui complique l'interprétation des courbes cinétiques.

Ces observations confirment que les expressions analytiques attribuées aux courbes degré d'avancement en fonction du temps ne dépendent pas seulement du produit mais aussi de l'ensemble des conditions expérimentales.

Mécanismes réactionnels

Les mécanismes réactionnels proposés pour interpréter la décomposition du carbonate et de l'oxalate d'argent s'inspirent des modèles mis au point au laboratoire pour la décomposition des hydrates. Ces mécanismes s'écrivent au moins en trois étapes :

- création thermique d'un défaut dans le solide initial,
- départ du gaz,
- précipitation de la phase solide produite.

Pour la décomposition de l'oxalate d'argent il faut ajouter l'échange électronique entre l'anion et le cation.

La nature du défaut créé fait l'objet d'hypothèses qui tiennent compte des propriétés du solide. L'oxalate d'argent contient des défauts de FRENKEL, aussi la première étape de la décomposition est la création de cations interstitiels.

L'influence de gaz étrangers se traduit alors soit par la fixation d'espèces intermédiaires de la réaction (effet inhibiteur), soit par la création d'un chemin parallèle au chemin principal de la réaction (effet catalytique).

Le calcul de la vitesse dans l'hypothèse de l'étape limitante pour un régime de propagation d'interface est souvent complexe. Il est nécessaire d'introduire des hypothèses simplificatrices supplémentaires, telles que l'approximation des défauts dilués pour aboutir à des expressions suffisamment simples pour être exploitables.

Les résultats des calculs montrent que la sélection d'un modèle et d'une étape limitante est possible si on fait entrer en ligne de compte un nombre suffisant de paramètres expérimentaux comme nous l'avons fait pour la décomposition de l'oxalate d'argent.

Notre méthode présente l'avantage de bien mettre en évidence l'interaction des défauts introduits par la phase gazeuse et ceux présents dans le solide. En agissant sur ces deux paramètres il doit être possible de modifier dans une large gamme la réactivité du solide.

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre I

- I-1 W.E. GARNER : Chemistry of the solid state, Butterworths scientific publications, Londres (1955).
- I-2 P. BARRET : Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars éditeurs, Paris (1973).
- I-3 V.V. BOLDYREV : Bull. Soc. Chim. (1969), 4, 1054.
- I-4 J.J. GARDET, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim. (1970), 10, 3377.
- I-5 G. THOMAS, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1972), 11.12 p.1770.
- I-6 J.J. GARDET, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim. (1976), 1, 261.
- I-7 M. LALLEMANT : C.R. Acad. Sci. (Ser. C), (1968), 267, 26, 1775-8.
- I-8 R. BARDEL, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1974), 1, 21.
- I-9 R. BARDEL : D.E.A. Grenoble 1971.
- I-10 A.M. MARTRE, P. POUILLEN : Journal of Thermal Analysis (1974), 6, 5-16.
- I-11 J. BARIN - O. KNACKE : Thermochemical properties of Inorganic Substances, (1973), Springer Verlag Berlin.
- I-12 K. HAUFFE : Oxidation of metals, Plenum Press, New-York, (1965), p.250.
- I-13 J.J. GARDET : Thèse Grenoble 1975.
- I-14 R. BARDEL : Thèse de Spécialité Grenoble 1973.
- I-15 D. DOLLMORE, D.L. GRIFFITHS : Journal of Thermal Analysis (1970), 2, 229-250.
- I-16 D'après R. DEFAY et J. PRIGOGINE : Tension superficielle et adsorption, (1951), Editions Desoer, Liège, p.197.
- I-17 idem p.203.
- I-18 -V. KIREEV : Cours de Chimie Physique (1968), Editions MIR URSS p.351.
- I-19 R. DEFAY et I. PRIGOGINE : Tension superficielle et adsorption (1951), Editions Desoer, Liège.
- I-20 M. VOLMER, A. WEBER : Z. Phys. Chem., (1925), 119, 477.
- I-21 J.J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE : Ann. Chim., (1974), 9, 277-289.
- I-22 G.N. ANTONOW : J. Chim. Phys. (1907), 5, 372.
- I-23 A.M. MARTRE et P. POUILLEN : Journal of Thermal Analysis (1975), 8, 247-254.
- I-24 P.J. HERLEY, E.G. PROUT : J. Am. Chem. Soc. (1960), 82, 1540.
- I-25 D'après LALLEMANT : Thèse Dijon, (1974).
- I-26 B. GUILHOT : Thèse, Grenoble 1972.

Chapitre II

- II-1 R.L. LALAUZE, A.M. SOUCHON, M.M. SOUSTELLE : Oxidation of metals (1976), 10, 2.
- II-2 R. BARDEL : Thèse de Spécialité, Grenoble, (1973).
- II-3 J.J. GARDET, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim. (1970), 10, 3377.
- II-4 B. BESSET, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim. (1969), 5, 1448.
- II-5 M. SOUSTELLE ; L'Actualité Chimique, 10, Décembre 1976.
- II-6 P.A. BARNES, M.F. O'CONNOR, F.S. STONE : J. Chem. Soc., A, (1971), 21, 3395-8.
- II-7 M.M. DUBININ, O. KADLEC : Izvest. Akad. Nauk. SSR Otdel. Khim. Nauk., (1961), 390-6.
- II-8 S. DONOHUE, L. HELMOLZ : J. Am. Chem. Soc. (1944), 66, 295-298.
- II-9 X-Ray Powder Data, J.C.P.D.S., 12-766.
- II-10 X-Ray Powder Data, J.C.P.D.S., 5-0591.
- II-11 J. BARIN, O. KNACKE : Thermochemical properties of Inorganic substances, (1973), Springer Verlag, Berlin.
- II-12 J.A. ALLEN : Aust. J. Chem. (1960), 13, 431.
- II-13 T. WYDEVEN : Aust. J. Chem. (1967), 20, 2751-5.
- II-14 J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1964), 61, 1018.
- II-15 R. BARDEL, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1974), I, 21.
- II-16 O. KUBACHEWSKI, E. EVANS : La thermochimie en métallurgie, 3^e ed., Gauthier-Villars, Paris, (1964), 220.
- II-17 D'après F.D. SNELL et C.T. SNELL : Colorimetric methods of analysis, Van Nostrand Company, New-York, 1945, p.635.
- II-18 R.L. GRIFFITH : Journal of Chem. Phys., (1943), 11, 11.
- II-19 J.Y. MACDONALD, C.N. MINSHELWOOD : J. Chem. Soc. (1925), 127, 2764.
- II-20 A.G. LEIGA : J. Phys. Chemistry (1966), 70, 3254-3276.
- II-21 GINNINGS, FURUKAWA : J. Am. Chem. Soc. (1953), 75, 522.
- II-22 L.G. BERG, V.P. EGUNOV, A.D. KIYAEV : Journal of Thermal Analysis, 7, (1975), 11-19.
- II-23 D'après B. DELMON : Introduction à la Cinétique Hétérogène. (1969), éditions Technip, Paris, p.614.
- II-24 J.Y. MACDONALD : J. Chem. Soc. (1936), 832-838.
- II-25 D. DOLLIMORE, D.L. GRIFFITHS : Journal of Thermal Analysis (1970), 2, 229-250.
- II-26 A. SOUCHON : Thèse, Grenoble, 1977.

Chapitre III

- III-1 R. BARDEL : Thèse de Spécialité, Grenoble (1973).
- III-2 W.D. SPENCER, B. TOPLEY : J. Chem. Soc., (1929), 2633.
- III-3 B.V. EROFEEV : C.R. Acad. Sci. U.R.S.S., (1945), 52, 511.
- III-4 V.V. BOLDYREV, Yu.A. ZAKHAROV, V.J. EROSHKIN, A.B. TRONOW : Tr. 2go (Vtorsgo) Vses. Sovesshch. po. Radiats. Khim. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk., Moskow, (1960), 693-8.
- III-5 M.M. DUBININ, O. KADLEC : Izvest. Akad. Nauk. SSR. Otdel. Khim. Nauk., (1961), 390-6.
- III-6 P.A. BARNES, M.F. O'CONNOR, F.S. STONE : J. Chem. Soc., A, (1971), 21, 3395-8.
- III-7 Y.A. ZAKHAROV, V.V. BOLDYREV, A.A. ALEK SEEKO : Kinetika i Kataliz., (1961), 2, 365-7.
- III-8 W.J. CULBERTSON : Avail. C.F.S.T.I. (1964) AD 612021, 36-95.
- III-9 R. BARDEL, M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sci., Paris, (1973), 277, série C-399.
- III-10 L.C. DRAKE, A.F. BENTON : J. Am. Chem. Soc. (1935), 56, 506-11.
- III-11 M. COURNIL, G. THOMAS : à paraître.

Chapitre IV

- IV-1 M. LALLEMANT : Thèse, Dijon, (1974).
- IV-2 G. BERTRAND : Thèse, Dijon, (1976).
- IV-3 B. TOPLEY, M.L. SMITH : J. Chem. Soc., (1935), 321.
- IV-4 M. LALLEMANT : Communication personnelle.
- IV-5 R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT : Transport phenomena, John Wiley and sons, Inc. (1966), p.253.
- IV-6 B. DELMON : Introduction à la Cinétique Hétérogène. Editions Technip. Paris, 1969, p.164.
- IV-7 A. MISSENARD : Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges. Editions Eyrolles, Paris (1965).
- IV-8 P. WUITHIER : Raffinage et génie chimique, I, Editions Technip, Paris, (1965), p.306.
- IV-9 cf. IV-6, p. 198.
- IV-10 R. BARDEL, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1974), 1, 21.
- IV-11 G. THOMAS, J.J. GARDET, J.J. GRUFFAT, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1972), 49, 375.
- IV-12 J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys. (1964), 61, 1018.

- IV-13 M. BODENSTEIN Z. Phys. Chem., (1913), 85, 329.
- IV-14 W.D. SPENCER, B. TOPLEY : J. Chem. Soc. (1929), 2633.
- IV-15 T.L. SLAGER, B.J. LINDGREN, A.J. HALLMAN, R.C. GREENLER : J. Phys. Chem., (1972), 76 (6), 940-3.
- IV-16 P.A. BARNES, F.S. STONE : Reactivity of Solids, Wiley Interscience, New-York, (1968), 261.
- IV-17 E.K. RIDEAL : Concepts in Catalysis, Academic Press, London, 1968, p.75.
- IV-18 J.W. MITCHELL : J. Phys. Chem. (1962), 66, 2359.
- IV-19 J.C. LAGIER, P. BUSSIÈRE, M. PRETTRE, Bull. Soc. Chim. (1969), 12, 4289.

Chapitre V

- V-1 J.Y. MAC DONALD, C.N. HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. (1925), 127, 2764.
- V-2 F.C. TOMPKINS, A. FINCH, P.W.M. JALOBIS : J. Chem. Soc. (1954), 2053.
- V-3 A.G. LEIGA : J. Phys. Chem., (1966), 70, 3254.
- V-4 F.C. TOMPKINS : Trans. Faraday Soc. (1948), 44, 206.
- V-5 J.Y. MAC DONALD : J. Chem. Soc. (1937), 273.
- V-6 Z.G. SZABO, E. BIRO-SUGAR : Z. Electrochem. (1956), 60, 869.
- V-7 J.Y. MAC DONALD, R. SANDISOW : Trans. Faraday Soc. (1938), 34, 589-594.
- V-8 A.F. BENTON, G.L. CUNNINGHAM : J. Am. Chem. Soc. (1935), 57, 227.
- V-9 S.E. SHEPPARD, W. VANSELOW : J. Am. Chem. Soc. (1930), 52, 3468.
- V-10 G.G. SAVELEEY, Yu. A. ZAKHAROV : Izv. Vyssh. Uchebnykh. Zav. SSR., Khim. Khimich, Technol. (1964), 7, 768.
- V-11 V.V. BOLDYREV : Bull. Soc. Chim. (1969), 4, 1054.
- V-12 V.V. BOLDYREV : J. Thermal. Anal. (1975), 7, 685.
- V-13 D'après K.J. LAIDLER, J.C. POLANYI : Progress in reaction kinetics, Pergamon Press, Paris, 3, (1965), p.21.
- V-14 Z.G. SZABO, E. BIRO-SUGAR : Naturwiss, 1957, 7, 232.
- V-15 E.G. PROUT, F.C. TOMPKINS : Trans Faraday Soc. (1947), 43, 148-57.
- V-16 Journal of Thermal Analysis (1975), 7, 695-699.
- V-17 D'après B. DELMON : Introduction à la Cinétique Hétérogène. Editions Technip, Paris, (1969), p.164 et 611.

Chapitre VI

- VI-1 V.V. BOLDYREV : J. Thermal. Anal. (1975), 7, 685.
- VI-2 cf. IV-11.
- VI-3 D'après B. HENDERSON : Defects in cristalline solids (1972), Edward Arnold ed. , p.60.
- VI-4 R.L. GRIFFITH : Journal of Chem. Phys., (1943), 11, 11.
- VI-5 V.N. KOLESNIKOW, V.N. BAUMER, V.P. KORNIENKO : Vest'n Khar'kov un-ta, (1974), 115, Khimiya, Vyp 5, 130-2.
- VI-6 D'après A.F. WELLS : Structural Inorganic Chemistry, (1962), Clarendon Press, Oxford, p.706.
- VI-7 cf. VI-12, p.40.
- VI-8 J.J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE : Ann. Chim. (1974), 9, 277-285.
- VI-9 J.C. NIEPCE : Thèse, Dijon (1976).
- VI-10 D'après B. DELMON : Introduction à la Cinétique Hétérogène. 1969, éditions Technip, p.43.
- VI-11 Th. WOLKENSTEIN : Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs, (1961), Masson et Cie éditeurs, p.75.
- VI-12 N.F. MOTT, R.W. GURNEY : Electronic processes in ionic crystals, Dover publications, Inc. New-York, (1964), p.86.
- VI-13 M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sci.(1970), 270, 2032-34.
- VI-14 Th. WOLKENSTEIN : Advanc. Catal. (1973), 23, 157-208.
- VI-15 M. SOUSTELLE : C.R. Acad. Sci. (1970), 270, 2032-4.
- VI-16 cf. VI-6. p.605.
- VI-17 G. BROUWER : Philips Research Repts (1954), 9, 366-76.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de :

- Madame WATELLE, Professeur à la Faculté des Sciences de
DIJON
- Monsieur PANNETIER, Professeur à l'Université de PARIS VI
- Monsieur SOUSTELLE, Professeur à l'Ecole des Mines de
SAINT ETIENNE

Monsieur Robert B A R D E L.

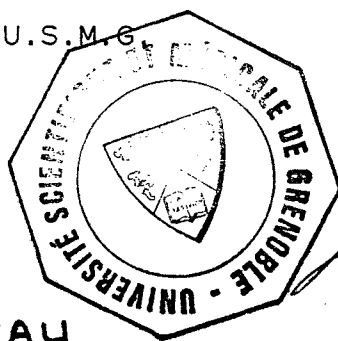
est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du
grade de DOCTEUR d'ETAT ES-SCIENCES, spécialité "CHIMIE".

Grenoble, le 16 Décembre 1977

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.G.

G. Cau



Dr G. CAU

Ph. Traynard
Ph. TRAYNARD
Président
de l'Institut National Polytechnique

